

Darstellung und Eigenschaften der Metagermanate
des Mangans, Eisens und Kobalts.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Walter Forwerk
aus Bad Vilbel

1962

1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter: Prof.Dr. P.Royen
2. Gutachter: Prof.Dr. H.O'Daniel

Tag der mündlichen Prüfung: 20.2.1963

Inhalt

	Seite
I. Einleitung	5
II. Literaturübersicht.	6
III. Die Darstellung der Metagermanate MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 durch Reaktion der Oxyde MeO mit GeO_2 im festen Zustande	8
1. Ausgangsstoffe	8
2. Durchführung der Reaktion	10
3. Reaktionsablauf	11
4. Eigenschaften der durch Pulver- reaktion gewonnenen Metagermanate.	15
IV. Versuche zur Herstellung von NiGeO_3	17
V. Die Bildung von Germanatkristallen durch chemische Transportreaktion	20
1. Methode	20
2. Transportvorgang	24
3. Variation der Versuchsbedingungen.	26
VI. Kristallographische Untersuchungen der Metagermanatkristalle	30
1. Vorbemerkungen	30
2. Mangan(II)-metagermanat	32
a) Reflexionsgoniometrische Messungen	32
b) Röntgenographische Messungen	35
3. Eisen(II)-metagermanat	38
a) Reflexionsgoniometrische Messungen	38
b) Röntgenographische Messungen	41
4. Kobaltmetagermanat	43
a) Reflexionsgoniometrische Messungen	43
b) Röntgenographische Messungen	45
5. Übersicht über die Ergebnisse der morphologischen und röntgenographischen Untersuchungen	47

6. Kristalloptische Untersuchungen . . .	47
a) Mangan(II)-metagermanat	48
b) Eisen(II)-metagermanat	49
c) Kobaltmetagermanat	49
VII. Röntgenographische Pulveraufnahmen der Metagermanate MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 . .	51
1. Mangan(II)-metagermanat	52
2. Eisen(II)-metagermanat	55
3. Kobaltmetagermanat	57
4. Mischkristalle $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$ und $\text{Fe}(\text{Ge,Si})\text{O}_3$	59
VIII. Betrachtungen zur Morphotropie	63
Zusammenfassung	66
Literaturangaben	68

I. Einleitung.

Untersuchungen über chemische Eigenschaften der Erdalkaligermanate, die im Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt durchgeführt werden, liessen es wünschenswert erscheinen, das noch nicht beschriebene Eisen(II)-metagermanat darzustellen. Es war aufgrund kristallchemischer Überlegungen zu erwarten, dass diese Verbindung dem schon bekannten Magnesiummetagermanat ¹⁾ kristallographisch nahestehen würde. Neben diesem Eisenmetagermanat waren bisher auch die Metagermanate der im Periodensystem benachbarten Nebengruppenelemente Mangan und Kobalt nicht bekannt. Diese Körper wurden deshalb synthetisiert und ihre Eigenschaften studiert.

Diese Reihe MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 wurde darüberhinaus einer eingehenderen Betrachtung unterzogen, weil einmal zu erwarten war, dass diese Verbindungen strukturell mit den natürlichen Pyroxenen verwandt seien und zum anderen die entsprechenden Silicate CoSiO_3 noch nicht bekannt bzw. die Existenz des FeSiO_3 noch nicht gesichert ist.

Ferner erschien die Frage interessant, ob in dieser Reihe homologer Verbindungen der Ersatz des Eisen(II)-iones durch das Mangan(II)-ion eine ebenso starke strukturelle Veränderung zur Folge hat, wie sie beim Übergang vom Hypersthen, $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, zum Rhodonit, $\text{Mn}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, beobachtet wird.

In der vorliegenden Arbeit stehen deshalb die präparative Darstellung und die Untersuchung der Eigen-

schaften dieser neuen Verbindungen im Vordergrund, an die sich eine Betrachtung zur Morphotropie anschliesst, die auf dem Ersatz der Kationen in der Reihe Mn^{2+} , Fe^{2+} und Co^{2+} und dem Austausch von Silicium gegen Germanium beruht.

II. Literaturübersicht.

N.L.Bowen und J.F.Schairer (1935) ²⁾ stellten bei der Untersuchung des Systems $MgO-FeO-SiO_2$ fest, dass die Mischkristallreihe $(Mg,Fe)SiO_3$ in dem Bereich von 90-100% $FeSiO_3$ unterbrochen ist. Die von ihnen angewandten präparativen Methoden ermöglichten nicht die Darstellung des Eisen(II)-metasilicates, wodurch sie die Ansicht gewannen, dieser Körper existiere in reiner Form nicht.

In einer im gleichen Jahre erschienenen Veröffentlichung beschreibt einer der beiden Autoren (Bowen) ³⁾ einen Pyroxen, der in Form kleiner, bernsteinfarbener, nadeliger Kristalle von etwa 0,05 mm Länge und 0,005 mm Dicke in einem Obsidian von Naivasha-See (Kenya) auftritt. Die kristallographischen und optischen Eigenschaften dieser Pyroxene stimmen mit denen überein, die sich durch Extrapolation in der Reihe der monoklinen Pyroxene $MgSiO_3-FeSiO_3$ für das reine Eisenmetasilicat, den Klinoferrosilit, ergeben. Der ausführliche Bericht Bowens über dieses Ferrosilitvorkommen schliesst mit der Feststellung, das Auftreten dieses Pyroxens könne allerdings noch nicht als gesichert gelten. Er hofft, es würden grössere Kristalle zugänglich, die eine eingehendere Untersuchung ermöglichen.

Solche natürliche Vorkommen oder erfolgreiche Synthesen wurden aber bis jetzt nicht bekannt.

Die thermochemische Prüfung der Stabilitätsverhältnisse zwischen den Endgliedern der Mischkristallreihe MgSiO_3 - FeSiO_3 durch Th.G.Sahama und D.R.Torgeson⁴⁾ ergab -trotz der Unsicherheit, die auf dem Fehlen des Entropiewertes für die von ihnen betrachtete Reaktion $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{FeSiO}_3$ beruht-, dass die Beständigkeit von Enstatit, MgSiO_3 , deutlich grösser ist als die von Ferrosilit, FeSiO_3 , soweit dieser nicht metastabil oder gar instabil ist.

Zur Behandlung des Ferrosilitproblems von einer anderen Seite her bietet sich die Untersuchung von Modellsubstanzen im Sinne V.M.Goldschmidts⁵⁾ an. Zum Studium des Ferrosilitproblems mit Hilfe einer derartigen Modellsubstanz eignet sich das Eisenmetagermanat, dessen Darstellung im Gegensatz zum entsprechenden Silicat durch Reaktion der Oxyde im festen Zustande gemäss der Gleichung $\text{FeO} + \text{GeO}_2 = \text{FeGeO}_3$ leicht gelingt und das sich in sehr gut ausgebildete, grosse -allerdings polysynthetisch verzwilligte- Kristalle überführen lässt⁶⁾.

Die bisher erfolglosen Versuche zur Synthese des Nickelmetagermanates wurden unternommen, weil das entsprechende Silicatmineral ebenfalls fehlt.

III. Die Darstellung der Metagermanate $MnGeO_3$, $FeGeO_3$ und $CoGeO_3$ durch Reaktion der Oxyde $MnO + GeO_2$ im festen Zustande.

Die Metagermanate von Mangan, Eisen und Kobalt lassen sich ebenso durch Reaktion der entsprechenden Metalloxyde MnO , FeO und CoO mit Germaniumdioxid darstellen wie die in der Literatur schon beschriebenen Orthogermanate Mn_2GeO_4 , Fe_2GeO_4 und Co_2GeO_4 .

1.) Ausgangsstoffe.

Germaniumdioxid. Es wurde ein spektralreines Produkt der Unterharzer Berg- und Hüttenwerke, Goslar, verschiedener Lieferungen eingesetzt. Ein merklicher Wassergehalt machte Trocknung bei $200^\circ C$ notwendig. Da bei anschliessendem zweistündigem Glühen bei $500^\circ C$ kein nennenswerter Gewichtsverlust mehr zu beobachten war, wurde bei $200^\circ C$ getrocknet, weil bei dieser Temperatur das Oxyd für die unten beschriebene Transportreaktion genügend reaktionsfähig blieb. Wie die in Kapitel V angegebene Analyse zeigt, enthielt das Präparat, wohl von der Darstellung her, noch etwa 0,01% Chlor in Form von Germaniumverbindungen.

Die Metalloxyde MnO , FeO , CoO und NiO wurden entsprechend den Angaben in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", herausgegeben von Gg. Brauer ⁷⁾ hergestellt:

MnO : Wasserhaltiges Mangan(II)-nitrat, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, wird an der Luft bis auf etwa $300^\circ C$ erhitzt und anschliessend das entstandene $MnO_{1,95}$ mit Wasserstoff bei $550^\circ C$ reduziert.

CoO und NiO: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden zu Me_3O_4 verglüht, auf 1000°C erhitzt und im sauerstoff-freien Stickstoffstrom abgekühlt.

FeO: Reines Eisen(II)-oxyd wird am besten durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-oxalat in einem Quarzgefäß bei etwa 1000°C im Hochvacuum erhalten. Das so entstandene FeO muss wegen seiner thermischen Instabilität unterhalb 560°C durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in Wasser abgeschreckt werden.

Da dieses Verfahren umständlich ist und ferner beim Aufheizen von Reaktionsgemischen, die FeO enthalten, dieses z.T. wieder gemäss der Gleichung $4 \text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ zerfällt, wird anstelle von FeO einfacher ein stöchiometrisches Gemisch aus Ferrum reductum und Fe_2O_3 , das durch Glühen von reinem Eisen(II)-oxalat an der Luft bei etwa 800°C erhalten wird, eingesetzt. Ein solches Gemenge liefert beim Erhitzen auf 900°C im Stickstoffstrom ebenfalls FeO, das nach dem Abschrecken bei der röntgenographischen Prüfung keine Reflexe der Ausgangssubstanzen mehr erkennen lässt. Da sich das so hergestellte Eisen(II)-oxyd genauer einwiegen lässt als das stöchiometrische Gemisch $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ und die Gefahr einer Oxydation des relativ grobkörnigen Produktes gering ist, wurde im allgemeinen jenes verwendet.

Die einwandfreie Zusammensetzung der so hergestellten Metalloxyde MnO, FeO, CoO und NiO wurde durch volumetrische Bestimmung des enthaltenen Metalles mit Titriplex III in der bekannten Weise ⁸⁾ geprüft. Dabei wurde angenommen, dass das betreffende Oxyd nur aus dem jeweiligen Kation und Sauerstoff besteht,

also keine nennenswerten Verunreinigungen enthält, was aufgrund der Reinheit der verwendeten Ausgangsstoffe gerechtfertigt erscheint.

2.) Durchführung der Reaktion.

Die Reaktionspartner wurden in Mengen von einigen Grammten entsprechend der Reaktionsgleichung $\text{MeO} + \text{GeO}_2 = \text{MeGeO}_3$ im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und unter einem Druck von 15 bis 20 t/cm² zu Pastillen gepresst. Wegen der langen Versuchszeiten wurden die rechteckigen Presslinge im allgemeinen in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen. Proben, die nur kurze Zeit lang reagieren oder rasch abgeschreckt werden sollten, wurden in einer Atmosphäre aus sauerstoff-freiem Stickstoff erhitzt. Der Einsatz des Reaktionsgemisches in Form von Presslingen erfolgte wegen der schnelleren Reaktion und wegen des leichteren Evakuierens der Ampullen. Ausserdem ist der Kontakt des Reaktionsgutes mit der Quarzwandung, der zu einem Einbau von SiO_2 führt, verringert und schliesslich bleibt die Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung infolge der bei der meist 1000°C betragenden Reaktionstemperatur schon merklichen Flüchtigkeit des Germaniumdioxides geringer als bei Verwendung locker geschütteter Pulver.

Der Versuch zeigt, dass bei sorgfältiger Zerkleinerung und Mischung der Ausgangsstoffe der Umsatz bei der Herstellung von MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 bei 1000°C verhältnismässig rasch abläuft. Durch wiederholtes Pulvern der schon erhitzten Proben und erneutes Pressen zu Pastillen wird im Gegensatz zu den Reaktionen $\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{MgSiO}_3$ und $\text{MgO} + \text{GeO}_2 = \text{MgGeO}_3$ die Umsetzung nicht merklich beschleunigt.

3.) Reaktionsablauf.

Verlauf der Reaktion und Umsetzungsgrad lassen sich durch röntgenographische Untersuchung der abgeschreckten Proben verfolgen. Hierfür wurden Presslinge der Zusammensetzung $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{GeO}_2$ in einer Versuchsreihe in einem Pythagorasschiffchen eine, fünf und fünfzehn Minuten lang in N_2 -Atmosphäre und eine Probe 47 Tage lang in einer Quarzampulle auf $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ erhitzt.

Schon nach einer Minute Erhitzungsdauer sind in der Mischung bei Verwendung eines Zählrohrgoniometers nach Berthold die Phasen Fe und Fe_2O_3 nicht mehr nachweisbar. Da die beiden stärksten Reflexe von FeO von Reflexen des Germaniumdioxids infolge identischer Lage überdeckt werden (die beiden Reflexpaare liegen, wenn $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung verwendet wird, bei $\vartheta=21,2^\circ$ und $\vartheta=24,6^\circ$), kann die Bildung des FeO im Goniometerdiagramm aus den Reflexintensitäten nicht abgelesen werden. Trotzdem kann aus dem Fehlen der Fe- und Fe_2O_3 -Linien geschlossen werden, dass die Bildung des FeO so schnell verläuft, dass die Verhältnisse praktisch genau so sind, wie wenn dieses Oxyd in fertiger Form eingesetzt wird.

Die weitere Auswertung der Diagramme zeigt, dass nach kurzer Erhitzungsdauer das Eisenorthogermanat sehr starke Reflexe erzeugt. Man kann hieraus schliessen, dass seine Bildung, wohl infolge seiner energetisch ausserordentlich begünstigten Spinellstruktur ⁹⁾ sehr rasch erfolgt. Wie aus Abbildung 1 zu ersehen ist, liegt bei $\vartheta=17,3^\circ$ ein starker Reflex des Eisen(II)-metagermanates, bei $17,5^\circ$ ein

starker Reflex des Orthogermanates. Vernachlässigt man die nur geringe Überlappung beider Reflexe, so kann man aus der Änderung des Intensitätsverhältnisses beider Linien in den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Diagrammen erkennen, dass nach einer Reaktionszeit von nur einer Minute die Probe weit mehr Fe_2GeO_4 enthält als FeGeO_3 . Schon innerhalb der ersten fünfzehn Minuten schreitet aber die Bildung der Metagermanatphase rasch auf Kosten der Orthogermanatphase fort, wie in Abbildung 1 und der folgenden Tabelle Nr.1 gezeigt wird.

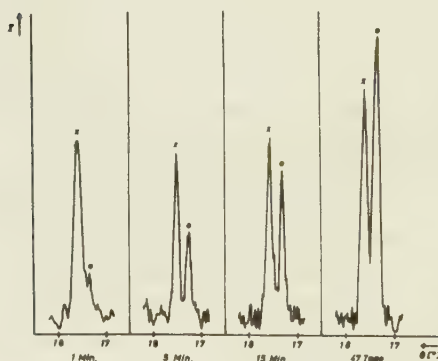


Abb.1 Die Reflexe von FeGeO_3 (o, $2\theta=17,3^\circ$) und Fe_2GeO_4 (x, $2\theta=17,5^\circ$) bei unterschiedlicher Reaktionsdauer. Präparateschwindigkeit bei der Aufnahme $1/3^\circ$ pro Minute. Zählrohr-goniometer nach Berthold.

Tabelle Nr.1

Nr.	Reakt.-dauer bei 1000°C	lineare Intens. ¹⁾		
		FeGeO ₃	Fe ₂ GeO ₄	FeGeO ₃ Fe ₂ GeO ₄
1	1 Minute ²⁾	15	62	0,24
2	5 Minuten ²⁾	27	52	0,52
3	15 Minuten ²⁾	48	58	0,83
4	47 Tage ³⁾	91	74	1,23

- 1) Gemessen in Millimetern Höhe des Reflexmaximums über dem Untergrund.
 2) Liegender Röhrenofen, 1000°C (Fallbügelregler)
 3) Simon-Müller-Ofen ohne Temperaturstuerung.
 Temperatur 950±20°C.

Man kann dieser Versuchsreihe also entnehmen, dass die Reaktion von Eisen(II)-oxyd mit Germaniumdioxyd nicht direkt zum Eisen(II)-metagermanat führt. Vielmehr bildet sich zuerst vorwiegend das strukturell begünstigte Orthogermanat, das sich unter Aufnahme von weiterem Germaniumdioxyd zum Metagermanat umsetzt:



Die entsprechenden Beobachtungen machten W.Jander und J.Wuhrer ¹⁰⁾ bei der Umsetzung von CaO mit SiO₂. Auch bei dieser Reaktion bildet sich zuerst stets das Orthosilicat, das mit überschüssigem SiO₂ zum Metasilicat weiterreagiert. Auch die Reaktion von MgO mit GeO₂ verläuft in der gleichen Weise über das Orthogermanat zum Metagermanat ¹¹⁾.

Probe 4 der Tabelle 1 zeigt, dass sich auch bei sehr langen Reaktionszeiten kein reines FeGeO_3 bildet. Da sich auf der Innenseite der Quarzampullen, in denen die Umsetzung bei 900°C oder höherer Temperatur durchgeführt wurden, Kriställchen aus GeO_2 abschieden, die mit $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ heruntergelöst und nach dem Verkochen des H_2O_2 mit Hilfe von Phenylfluoron als Germaniumdioxyd identifiziert werden konnten, liegt die Vermutung nahe, dass das Reaktionsgemisch aus FeO und GeO_2 durch einen Verlust an GeO_2 nicht mehr seine stöchiometrische Zusammensetzung hat und deshalb nicht mehr imstande ist, reines Metagermanat zu bilden. Es ist deshalb interessant, den GeO_2 -Gehalt dieser Probe 4, die 47 Tage lang erhitzt wurde, zu kennen. Die zur Verfügung stehenden Methoden zur Germaniumbestimmung lassen jedoch an Genauigkeit zu wünschen übrig. Deshalb wurde ein gut erhaltener Pressling zerkleinert und eine Einwaage von 293,5 mg für eine Eisenbestimmung unter Erwärmen in 2n Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Lösung durch einen Cadmiumreduktor gegeben wurde, erfolgte Titration mit $\frac{n}{10}$ KMnO_4 -Lösung in zwei aliquoten Proben. Statt des theoretischen Gehaltes von 119,3 mg FeO enthielt der Pressling nach der Analyse 120,1 mg FeO . Der Mehrgehalt von 0,8% FeO liegt nahezu innerhalb der Fehlergrenze.

Der GeO_2 -Verlust lässt sich auch nicht durch Prüfung der Gewichtsabnahme der Presslinge ermitteln, da diesen bei der angewandten Versuchsmethode eine erhebliche Menge FeGeO_3 durch chemische Transportreaktion (s.u.) entzogen wird, das sich ebenso wie das GeO_2 auf der Ampullenwand niederschlägt.

Es liegt nahe, durch Erniedrigung der Reaktions-
temperatur den GeO_2 -Verlust zu senken. Daher wurde
das Gemenge $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{GeO}_2$ 14 Tage lang auf
 700°C erhitzt. Das Röntgendiagramm dieser Probe weist
starke Linien von noch nicht umgesetztem GeO_2 und
von Fe_2GeO_4 auf, während die des FeGeO_3 nur sehr
schwach sind. Die Reaktion läuft bei dieser Temperatur
also nur sehr langsam ab und es erscheint fraglich,
ob man unter diesen Bedingungen in erträglicher Zeit
zu reinem FeGeO_3 gelangt.

Auch Zusatz von überschüssigem GeO_2 führt nicht zum
reinen Metagermanat: Ein Pressling, der die Zusammen-
setzung $\text{FeO} + 3 \text{GeO}_2$ hatte, wurde drei Tage lang in
einer evakuierten Quarzampulle auf 950°C erhitzt.
Nach dieser Zeit trug die Ampulleninnenwand spitze,
farblose Kristallnadeln, die bis zu 3 mm lang waren
und als Germaniumdioxid identifiziert werden konnten.
Der Pressling bestand wieder aus Eisenorthogermanat,
Eisenmetagermanat und etwas Germaniumdioxid. Daneben
zeigt das Röntgendiagramm die Reflexe einer Phase,
die noch nicht identifiziert werden konnte.

Die Metagermanate des Manganes und des Kobaltes
lassen sich in der gleichen Weise darstellen wie
das Eisenmetagermanat.

4.) Eigenschaften der durch Pulverreaktion gewonnenen Metagermanate.

Die Presslinge aus den Oxyden MnO , FeO und CoO und
Germaniumdioxid bestehen nach kurzer Reaktionsdauer
aus sehr kleinen Kriställchen, nach mehrwöchiger
Reaktionszeit bei 1000°C aus nahezu isometrischen

Körnern, die bis 0,2 mm gross werden. Sie haben folgende Farbe:

MnGeO_3	licht rosa,
FeGeO_3	rostbraun,
CoGeO_3	blau.

Die Dichte der Präparate liegt höher als die von Clerici-Lösung ($\rho=4,04$) und kann deshalb nicht nach der Schwebemethode bestimmt werden.

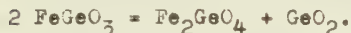
Die Pulverdiagramme aller drei Verbindungen ähneln einander, dem des MgGeO_3 ¹⁾ sowie denen des Enstatit und Klinoenstatit. (Debye-Scherrer-Diagramme und nähere Angaben über die Pulveraufnahmen werden in Kapitel VII gegeben.)

Die weitere Untersuchung dieser neuen Verbindungen wird durch die Möglichkeit, durch chemische Transportreaktion gut ausgebildete Kristalle herzustellen, sehr erleichtert. Die Methode hierfür wird in Kapitel V beschrieben.

Um die thermischen Eigenschaften des FeGeO_3 zu untersuchen, wurden einige der durch Transportreaktion erhaltenen grossen Kristalle in Platinfolie eingeschlagen, in eine Quarzampulle eingeschmolzen und drei Tage lang auf 1100°C erhitzt. Nach dem Abschrecken mit Wasser bestand die Probe aus einem tiefschwarzen, stark glänzenden Kristallaggregat, das z.T. noch die Kanten der Ausgangskristalle erkennen liess. Auf der Innenseite der Höhlungen des also nicht völlig aufgeschmolzenen Materials erkennt man unter dem Mikroskop einen weissen,

durchscheinenden Überzug, vgl. Abbildung 2, Seite 27. Das Röntgendiagramm der inhomogenen Masse weist neben den Linien des Orthogermanates die des GeO_2 auf. Ferner beobachtet man den Ferromagnetismus des Fe_2GeO_4 .

Bei 1100°C zersetzt sich also das Eisenmetagermanat unter Umkehrung der bis etwa 1000°C gültigen Reaktionsrichtung. Dabei wird das Orthogermanat rückgebildet und Germaniumdioxid ausgeschieden gemäß:



Untersucht man das FeGeO_3 mit Hilfe der Differentialthermoanalyse, so zeigt die Probe bei 1150°C einen endothermen Effekt. Hierbei dürfte es sich um die angegebene Zersetzungsreaktion handeln, die infolge des schnelleren Aufheizens verzögert eintritt.

Eisen(II)-metagermanat hat danach einen inkongruenten Schmelzpunkt.

IV. Versuche zur Herstellung von NiGeO_3 .

Gemenge aus äquimolaren Mengen $\text{NiO} + \text{GeO}_2$ lieferten unter folgenden Bedingungen keine Metagermanatphase:

Temp.	Erhitzungszeit
950°C	3 Std., 5 Tage, 24 Tage.
750°C	1 Tag, 14 Tage.
500°C	3 Tage.

Stets entstand das Orthogermanat Ni_2GeO_4 , das ebenso wie die Orthogermanate des Eisens und des Kobalts Spinellstruktur hat ⁹⁾. Das überschüssige Germanium-

dioxyd schlug sich z.T. an der Ampullenwand nieder. Zur Identifikation wurde es mit $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ gelöst und das Germanium nach Verkochen des H_2O_2 mit H_2S in stark saurer Lösung gefällt.

Um zu prüfen, ob Mischkristalle $(\text{Co},\text{Ni})\text{GeO}_3$ stabil sind, wurden folgende stöchiometrischen Gemische hergestellt:

- | | | | | | |
|-----|---------------|---|----------------|--------------|--|
| (1) | CoO | + | GeO_2 | entsprechend | CoGeO_3 , |
| (2) | 2CoO | + | NiO | + | 3GeO_2 , |
| | | | | " | $2\text{CoGeO}_3 \cdot \text{NiGeO}_3$, |
| (3) | CoO | + | NiO | + | 2GeO_2 , |
| | | | | " | $\text{CoGeO}_3 \cdot \text{NiGeO}_3$, |
| (4) | CoO | + | 2NiO | + | 3GeO_2 , |
| | | | | " | $\text{CoGeO}_3 \cdot 2\text{NiGeO}_3$. |

Die daraus gepressten Pastillen wurden in evakuierten Quarzampullen 4 Tage lang auf 950°C erhitzt und anschliessend geröntgt. Die Diagramme (Abb.3), die mit Hilfe eines Berthold-Zählrohrgoniometers erhalten wurden, lassen keine Begünstigung der Metagermanatbildung durch Entstehung eventueller Mischkristalle erkennen:

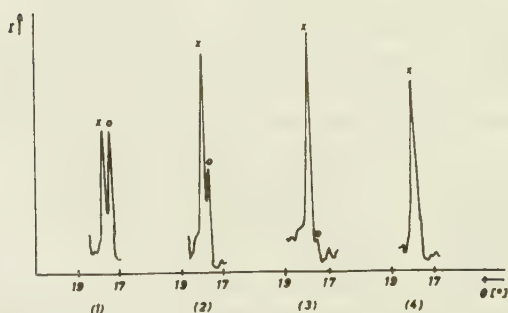


Abb. 3 Reflexe der Metagermanatphase (o) und der Orthogermanatphase (x) bei unterschiedlichen Zusammensetzungen $(\text{CoO},\text{NiO}) + \text{GeO}_2$.

In Probe (1) beträgt das Verhältnis der linearen Intensität des Reflexes der Metagermanatphase ($0, \theta=17,4^\circ$) zu der des Reflexes der Orthogermanatphase ($x, \theta=17,6^\circ$) 1:1, in der Probe (2) nur noch 1:2,8 und in den Diagrammen der Proben (3) und (4) ist die Metagermanatphase gar nicht mehr nachweisbar.

Die Lage der Orthogermanatreflexe wandert infolge der Mischkristallbildung $(\text{Co,Ni})_2\text{GeO}_4$ erwartungsgemäss mit steigendem Nickelgehalt zu grösseren Beugungswinkeln.

In Ampullen, denen man NH_4Cl zusetzt (vgl. die im folgenden Kapitel angegebene Methode zur Züchtung grosser Germanatkristalle durch Transportreaktion), wachsen an kühleren Stellen des Reaktionsgefässes bis zu 1 mm grosse, smaragdgrüne, wasserklare Oktaeder und Kuboktaeder. Dazwischen sind sehr kleine grüne Kristallnadeln zu erkennen, deren Form derjenigen der Metagermanate InGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 ähnelt. Bei der Prüfung mit dem Polarisationsmikroskop erweisen sie sich allerdings als optisch isotrop. Da ihre Menge für eine Debye-Scherrer-Aufnahme nicht ausreicht, kann nur vermutet werden, dass es sich um das Orthogermanat handelt, das in Form von whiskers wuchs.

V. Die Bildung von Germanatkristallen durch chemische Transportreaktion.

1.) Methode.

Läuft die Reaktion $\text{FeO} + \text{GeO}_2 = \text{FeGeO}_3$ bei etwa 1000°C in der Weise ab, dass das zu Pastillen gepresste Reaktionsgemisch in eine evakuierte Ampulle aus Quarzglas eingeschmolzen ist, die sich in einem Temperaturgefälle befindet, so beobachtet man an den kühleren Stellen des Reaktionsgefäßes, an denen Temperaturen um 650°C herrschen, die Abscheidung langer, dünner Kristallnadeln. Diese erreichen im Laufe von zwei Wochen eine Länge von mehreren Millimetern.

Die Eisenbestimmung mit Hilfe von Titrimex III⁸⁾ ergab, dass der Gehalt an Eisen der so erhaltenen Kristalle dem des Eisenmetagermanates entspricht: 44,03 mg des Sublimates enthielten 13,52 mg = 30,8% Fe. Der theoretische Eisengehalt von FeGeO_3 beträgt 31,65%, der von Fe_2GeO_4 beträgt 44,98%. Die Analyse blieb auf die Eisenbestimmung beschränkt, da die Menge der verfügbaren Kristalle für eine gravimetrische Germaniumbestimmung durch Fällung mit H_2S zu gering war und die bekannten Mikrobestimmungen für Germanium an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen.

Da die erhaltenen Kristalle ferner das gleiche Röntgendiagramm wie der Bodenkörper erzeugen, handelt es sich also um das Eisenmetagermanat.

Das Debye-Scherrer-Diagramm des Kristallisates weist die Linien von FeGeO_3 und die von Fe_2GeO_4 nebeneinander auf. Die auf der Ampullenwand gewachsenen

Kristalle des Fe_2GeO_4 sind unter dem Mikroskop durch ihre Oktaedergestalt leicht von dem nadeligen FeGeO_3 zu unterscheiden.

Glüht man das Germaniumdioxyd vor der Einwaage mehrere Stunden lang im offenen Tiegel bei 1000°C , so beobachtet man bei sonst gleicher Durchführung des Versuches auch nach zwei Wochen nur die Bildung eines kaum wahrnehmbaren hellbraunen Kristallbeschlages an der kühleren Ampullenspitze.

Da das Reaktionsgemisch aus $\text{FeO} + \text{GeO}_2$ durch das Glühen des Germaniumdioxys die Fähigkeit zur Bildung derjenigen flüchtigen Produkte weitgehend verliert, die zur Bildung des Kristallbeschlages führen, lag die Vermutung nahe, dass eine flüchtige Verunreinigung den beobachteten Vorgang ermöglicht. Weil vom Herstellungsprozess das verwendete GeO_2 chloridhaltig sein kann, wurde hierauf geprüft. Dafür wurde ein Verfahren von J.W. Robinson¹²⁾ für die Schnellanalyse auf Chlorid in Siliciumdioxyd in vereinfachter Form angewandt: 1,5 g GeO_2 wurden in einer geschlossenen Apparatur mit einem Gemisch aus 9 Volumenteilen konz. H_2SO_4 + 1 Volumenteil konz. HNO_3 vermennt. Nach Einschalten eines langsamen N_2 -Stromes wurde die Probe auf 140 - 145°C erhitzt. Der Gasstrom wurde in einen mit Glaskugeln gefüllten Absorber geleitet, der mit 2%iger Sodalösung beschickt war. Nach einer halben Stunde wurde die Sodalösung angesäuert und mit AgNO_3 -Lösung versetzt. Die visuelle Prüfung mit Hilfe von Vergleichslösungen aus $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3$ ergab, dass die entstehende Opaleszenz einem Chloridgehalt des verwendeten GeO_2 in der Grössenordnung von 0,01% entspricht.

Etwa der gleiche Chlorgehalt wurde gefunden, als GeO_2 mit Wasser digeriert und zum Filtrat ein Tropfen AgNO_3 -Lösung gegeben wurde.

Da das GeO_2 beim Anfeuchten stark sauer reagiert, kann angenommen werden, dass das Chlor in Form von HCl oder gebunden als Germaniumoxychlorid enthalten ist.

Um die Bedeutung des Chlors und den Einfluss der Vorbehandlung des Germaniumdioxids auf die Menge und die Grösse der in der Ampullenspitze abpreschenden Kristalle zu untersuchen, wurde folgende Versuchsreihe angesetzt: In vier Quarzampullen gleicher Länge (7 cm) und gleicher Weite (7 mm Innendurchmesser) wurden gleiche Mengen des Reaktionsgemenges (1,3 g), das zu einer Pastille gepresst war, gegeben. Das GeO_2 des Probenpaares 1/2 der auf der nächsten Seite folgenden Tabelle 2 war vorher ausgeglüht worden, das des Probenpaares 3/4 war nicht vorbehandelt. Jeweils einer der Ampullen dieser Paare wurde NH_4Cl zugesetzt. Alle 4 Ampullen standen 4 Wochen lang symmetrisch um die zentrale Achse eines Simon-Müller-Ofens angeordnet. In dieser Zeit betrug die Temperatur am Boden der Ampullen, wo die Presslinge lagen, $950 \pm 15^\circ\text{C}$. Die Spitzen der Ampullen ragten in einen umgekehrt aufgestülpten Porzellantiegel, in dem die Temperatur etwa 650°C betrug.

In den Proben 2 und 4 der Tabelle 2 ist die Menge des anwesenden Chlores praktisch gleich, die Menge der Kristalle und ihre Grösse ist, wie man auf Abb.4, Seite 27, erkennt, sehr verschieden. Auf diesem Bild

sind die Spitzen der geöffneten Ampullen zu sehen. Zum Masstab: Die Höhe der Zahlen beträgt im Original 3 mm.

Tabelle Nr.2

	Vorbehandl. d. GeO_2	NH_4Cl -Zusatz	Menge der in der Spitze gebild. Krist.
1	15 Std. bei 1000°C	ohne	keine Kristalle, nur geringer metall. Beschlag
2	"	0,8%	48,8 mg
3	nicht vorbehandelt	ohne	5,2 mg
4	"	0,9%	210,9 mg

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der Proben 2 und 4 kann weder in der Entfernung des Wassers durch das Glühen des GeO_2 von Probe 2 liegen, da der Wasserstoff, der beim Zerfall des NH_4Cl entsteht, bei seiner Reaktion mit den Oxyden wieder Wasser liefert, noch liegt er in der Teilchenvergrößerung des GeO_2 beim Glühen vor der Reaktion, da die Vorbehandlungszeit gegenüber der Bildungszeit der Kristalle kurz ist und vor allem das GeO_2 schon bald in FeGeO_3 und Fe_2GeO_4 übergeht.

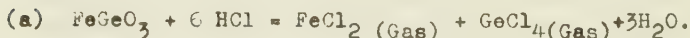
Entscheidend für die Bildung der FeGeO_3 -Kristalle an der kühleren Ampullenspitze ist nach dieser Versuchsserie die zur Bildung flüchtiger Chloride führende Gegenwart von HCl , die also entweder dem GeO_2 entstammen oder in Form von NH_4Cl zugesetzt werden kann. Deshalb ist es anzunehmen, diese Kristallbildung nach H. Schärer ¹³⁾ als chemische Transportreaktion zu bezeichnen.

Zur Züchtung gut ausgebildeter Kristalle des Eisen(II)-metagermanates, in analoger Weise aber auch des Mangan(II)- und Kobaltmetagermanates und der entsprechenden Orthogermanate ist es deshalb vorteilhaft, in die Ampullen zu 1 bis 2 g Reaktionsgemisch etwa 5 bis maximal 10 mg NH_4Cl zu geben. Das bei der hohen Temperatur zerfallende Ammoniumchlorid liefert N_2 , H_2 und HCl . Unter der Annahme, dass der Wasserstoff mit den anwesenden Oxyden reagiert und dann als H_2O in der Gasphase vorliegt, lässt sich bei einem Volumen der Ampulle von 10 ml und einer Zugabe von 5 mg NH_4Cl errechnen, dass der Druck in der Ampulle bei 1000°C 3 bis 4 at beträgt.

Bei den Transportversuchen wurden gelegentlich sehr heftige Explosionen beobachtet, die -auch wenn kein NH_4Cl zugesetzt wurde, also kein nennenswerter Druck in der Ampulle herrschte- zu deren völliger Zertrümmerung führten. Dieser Vorgang liess sich nicht reproduzieren.

2.) Transportmechanismus.

Nach einem nahe liegenden Transportmechanismus greift Chlorwasserstoff die FeGeO_3 -Pastille unter Bildung flüchtiger Chloride FeCl_2 und GeCl_4 oder entsprechender Oxychloride an, z.B. gemäss:



An den weniger heissen Stellen der Ampulle erfolgt dann Rückreaktion. Unter Hydrolyse bildet sich das Metagermanat und gleichzeitig erfolgt, wie schon oben angeben, die Bildung des Orthogermanates

Ge_2GeO_4 . Entstehendes GeO_2 bildet bisweilen eine Schicht aus mikroskopisch kleinen Kriställchen, bei anderen Versuchen kristallisierte es in Nadeln, die bis zu 3 mm lang wurden und die das Röntgendiagramm der bei 1000°C stabilen Tiefquarzstruktur geben.

Die Aufklärung des Transportmechanismus würde eine eingehendere Untersuchung erfordern.

Wie schon erwähnt, bilden sich bei diesen Transportversuchen Metagermanat und Orthogermanat stets nebeneinander. Presst man die Ausgangsstoffe GeO und GeO_2 unvermengt zu Pastillen, die man getrennt in die Schenkel eines Reaktionsgefäßes füllt, das einem umkehrten Y entspricht (Abb. 5), so bilden sich auf den beiden Presslingen grosse Kristalle. Während auf dem Metalloxyd vorwiegend das Orthogermanat entsteht, wachsen auf der GeO_2 -Pastille die nadelförmigen Metagermanatkristalle.



Abb. 5
Reaktionsgefäß für
Transportversuche.

Eine entsprechende Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Ortho- zur Metagermanatphase von dem im Gasraum herrschenden Konzentrationsverhältnis Me : Ge wird auch bei unterschiedlicher Vorbehandlung des Germaniumdioxides beobachtet. Glüht man es nicht, sondern trocknet man es bei 150-200°C, so entsteht beim Transport vorwiegend das Metagermanat. Glüht man das GeO_2 mehrere Tage lang bei 1000°C, so entstehen in diesem Y-förmigen Gefäß neben geringen Mengen des Metagermanates hervorragend gut ausgebildete Oktaeder der Orthogermanate, die oft mit Würfel und Dodekaeder kombiniert sind. Diese Kristalle erreichen eine Kantenlänge von mehr als 1/2 Millimeter (Abb.6, S.27). Wahrscheinlich liegt der Grund für diesen Effekt in der durch das lange Glühen bewirkten Vergrößerung der GeO_2 -Partikel, die zu einer Abnahme des Ge-Gehaltes in der Gasphase führt.

3.) Variation der Versuchsbedingungen.

Um die günstigsten Transportbedingungen zu finden, wurden diese variiert.

a) Temperatur. Da sich das FeGeO_3 bei etwa 1100°C zersetzt (vgl. III, 4, Seite 16), wodurch die verwendeten Quarzampullen zerstört werden, liegt die Höchsttemperatur bei Verwendung von Quarz als Gefäßmaterial bei 1000°C.

Ein Transport bei 700°C würde die Verwendung billiger Ampullen aus Supremaxglas ermöglichen; ein entsprechender Versuch verlief negativ. In der Spitze des Gefäßes schieden sich nur extrem kleine Mengen



Abb. 2 (zu S.17) Vergr.150 X
GeO₂-Abscheidung beim Erhitzen
von FeGeO₃ auf 1100°C.



Abb. 4 (zu S.22) nat.Gr.
Untersuchg.d.Einflusses
der HCl-Menge und der
Vorbehandlg.d.GeO₂ auf
den Transportvorgang.



Abb. 6 (zu S.26) Vergr.120 X
Durch Transportreaktion
erhaltene Co₂GeO₄-Kristalle



Abb. 7 (zu S.29) Vergr.100 X
FeGeO₃-Kristall, der in
faserigem SiO₂ frei wuchs.

schwefelgelber Kristalle ab, deren Identifizierung nicht gelang. wahrscheinlich entstammen sie dem Glas.

Die Versuche zeigten, dass günstige Versuchstemperaturen folgendermassen liegen:

T_2 950 bis 1000°C,

T_1 600 bis 700°C.

Diese Verhältnisse herrschen, wenn die Ampullen in einem Simon-Müller-Ofen stehen, während die Ampullenspitzen aus der Deckelöffnung heraus 1 cm weit in einen übergestülpten Porzellantiegel ragen.

b) Ampullenform. Im allgemeinen wurden Ampullen von 7 bis 10 mm lichter weite und 8 cm Länge verwendet. Unter diesen Verhältnissen hatten die Kristalle, die auf der Ampullenwand wuchsen, meistens die Gestalt flacher Nadeln und nur unter besonders günstigen Bedingungen (Trocknung des GeO_2 bei nicht über 200°C) und hohem NH_4Cl -Zusatz (10 mg NH_4Cl je 1,5 g Reaktionsgemisch und je 10 ml Reaktionsraum) waren sie ein wenig derber ausgebildet.

Bemerkenswert verlief ein Versuch in einer Ampulle, die 15 mm lichte weite hatte. Unter den oben genannten Temperaturbedingungen entstanden in der Ampullenspitze feine, durchsichtige Fasern, die sich nach dem Aufschluss mit Na_2CO_3 durch positive Reaktion bei der Benzidin-Polybdänblau-Methode, aber negative Reaktion mit Phenylfluoron chemisch als SiO_2 identifizieren liessen. Offensichtlich handelte es sich hier um jene faserige Siliciumdioxymodifikation, die A. und A. Weiss¹⁵⁾ beobachteten. Merkwürdig ist deren Entstehung hier

insofern, als im Reaktionsgefäß mit Sicherheit erhebliche Mengen Wasserdampf anwesend waren. Nach den Angaben der genannten Autoren ist dessen völliger Ausschluss bei der Darstellung des faserigen SiO_2 nötig. Das verwaschene Debyogramm entspricht den Angaben von A. und A. Weiss.

In diese Fasern eingebettet lagen hervorragend ausgebildete TeGeO_3 -Kristalle, die nach allen Seiten hin frei wachsen konnten und dadurch Kopfflächen und deren Gegenflächen aufweisen (vgl. Abb. 7, S. 27).

VI. Kristallographische Untersuchungen der Metagermanatkristalle.

1.) Vorbemerkungen.

Zur morphologischen Untersuchung: Die durch Transportreaktion erhaltenen, sehr gut ausgebildeten Kristalle der Metagermanate MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 eignen sich zur optischen Untersuchung und zur Vermessung auf dem Reflexionsgoniometer z.T. sehr gut. Die bestausgebildeten Kristalle sind die des MnGeO_3 . Sie sind wasserklar und haben völlig glatte, glänzende Oberflächen und scharfe Kanten. Auch das FeGeO_3 lässt sich in wenig verzerrten Kristallen herstellen. Seine Flächen sind -abgesehen von (100)- meist merklich rau, wohl eine Folge der weiter unten beschriebenen Zwillingsbildung. Das CoGeO_3 wurde stets in nur sehr dünnen Nadeln erhalten. Die Vermessung seiner Kopfflächen ist wegen deren Kleinheit sehr erschwert.

Zur röntgenographischen Untersuchung: Da -wie die kristalloptische Prüfung zeigt- alle untersuchten Kristalle von Mangan-, Eisen- und Kobaltmetagermanat polysynthetisch verzwillingt sind, handelt es sich bei den in diesem Kapitel mitgeteilten röntgenographischen Messungen im strengen Sinne nicht um Einkristalluntersuchungen. Wegen dieser Zwillingsbildung können Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit Drehung um die Richtung [100], d.h. die kristallographische a-Achse, nicht durchgeführt werden, denn die Reflexmuster beider Zwillingsgruppen überlagern sich und können nur schwer getrennt und

indiziert werden. Bei Drehung um $[001]$ haben gleich indizierte Reflexe beider Zwillingsgruppen gleiche Lage, so dass sich bei diesen Aufnahmen die Zwillingsbildung nicht bemerkbar macht. Bei Drehung um $[010]$ ist die Indizierung der Reflexe auf graphischem Wege durch Konstruktion des reziproken Gitters leicht möglich.

Zur Durchführung der röntgenographischen Messungen dienten:

- 1.) Eine Zylinderkammer der Firma Siemens, die sich bei Verwendung eines Verlängerungsringes als Kamera für Drehkristallaufnahmen eignet. Der Kameradurchmesser beträgt 57,3 mm. Während sich aus den Schichtlinienabständen die b_0 - und c_0 -Parameter der Einheitszellen der untersuchten Kristalle bestimmen lassen, ist die Ermittlung von a_0 durch Drehkristallaufnahmen, wie schon gesagt, infolge Überlagerung der Reflexe beider Zwillingsgruppen sehr erschwert.
- 2.) Weissenbergkammern der Firma Nonius, Delft, und der Firma Unicam, Cambridge. Mit Hilfe der Weissenbergaufnahmen wurden die a_0 -Parameter und die Auslöschungsgesetze bestimmt.
- 3.) Ein Zusatzgerät ("Schichtlinienzusatz") der Firma Siemens, das Einkristalluntersuchungen mit Hilfe des Zählrohrsgoniometers ermöglicht und im Prinzip der Weissenbergkamera entspricht, im Gegensatz zu dieser die Reflexionswinkel θ und den Drehwinkel ω des Kristalles jedoch in Graden angibt (die auf den Weissenbergaufnahmen als Strecken erscheinen). Die mit diesem Gerät gefundenen Messdaten dienten zur Konstruktion der reziproken Gitter, denen die Winkel β der monoklin kristallisierenden Verbindungen FeGeO_3 und CoGeO_3 und deren Zwillingsgesetze entnommen werden können.

Zur Konstruktion des reziproken Gitters werden die Glanzwinkel ϑ der nullten Schichtlinie des Drehkristalldiagrammes mit dem Zählrohr anvisiert und durch Drehen des Kristalles festgestellt, unter welchen Winkeln ω dieser reflektiert.

Die punktweise Konstruktion des reziproken Gitters für die nullte Schichtlinie aus den so erhaltenen Messdaten gelingt, indem man in Abwandlung der Methode von W. Schneider ¹⁷⁾ den Sinus des Reflexionswinkels ϑ als Strecke von einem Nullpunkt aus an dem freien Schenkel des Winkels ω anträgt, der an eine Hilfsgerade angelegt wird. Man erhält so ein zunächst unvollständiges reziprokes Gitter, da schwache Reflexe nur mit Mühe gefunden werden. Die Bestimmung der systematischen Auslöschungen für die Ermittlung der Raumgruppe kann dann so erfolgen, dass man für die fehlenden Punkte des reziproken Gitters der graphischen Darstellung ϑ und ω entnimmt und die dann bekannten Reflexlagen anvisiert. Da diese Methode jedoch sehr zeitraubend ist, wurden zur Raumgruppenbestimmung zusätzlich Weissenbergaufnahmen gemacht.

2.) Mangan(II)-metagermanat.

a) Messungen mit Hilfe des Reflexionsgoniometers.

Vermessen wurde der in Abbildung 8, Seite 33, dargestellte Kristall es wurden die in Tabelle 3 angegebenen Winkel zwischen den einzelnen Flächen gefunden (deren Indizierung unter Verwendung der in Abschnitt b mitgeteilten, durch röntgenographische Untersuchung erhaltenen Zellparameter erfolgte):

Tabelle Nr. 3

1. Zone (Prismenzone)		2. Zone	
Fläche	Winkeldist.v.(100)	Fläche	Winkeld.v.(100)
(100)	---	(100)	---
(110)	46°03'(+3')	(221)	69°37'
(010)	59°48'	(221)	110°13'
(110)	134°00'	(100)	180°00'
(100)	179°50'	3. Zone	
(310)	198°58'	Fläche	Winkeld.v.(110)
(110)	225°56'	(110)	---
(110)	313°53'	(221)	41°08'
(310)	340°52'	(110)	179°54'

Der Winkel zwischen den Flächen (221) und ($\overline{2}\overline{2}\overline{1}$) beträgt 105°14'.

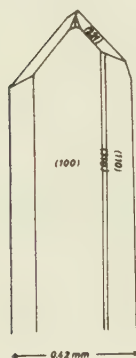


Abb. 8

Zeichnung des mit dem Goniometer vermessenen InGeO_5 -Kristalles nach einer Mikroaufnahme.

Die angegebenen Winkel und diejenigen zwischen den symmetrisch dazu liegenden Flächen ermöglichen die Konstruktion der in Abb. 9 dargestellten stereographischen Projektion. Diese lässt erkennen, dass die Symmetrie $2mm$ oder $\frac{222}{mmm}$ vorliegt. Zwischen diesen beiden Klassen kann aufgrund der goniometrischen Messungen nicht unterschieden werden, da keiner der verfügbaren Kristalle Kopf- und Gegenflächen aufweist.

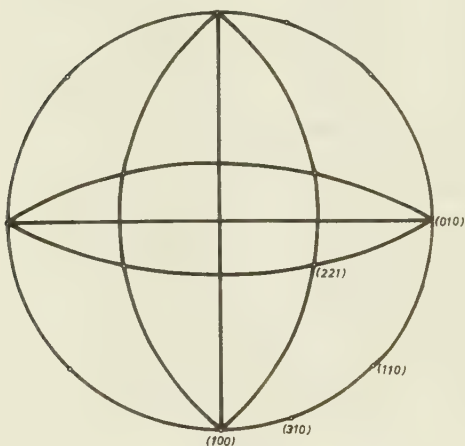


Abb. 9
Stereographische
Projektion des
in Abb. 8 darge-
stellten MnGeO_3 -
Kristalles.

Die einander durch Symmetrie entsprechenden Messwerte zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten. (Die Differenzen betragen maximal ± 5 Minuten).

Berechnung des morphologischen Achsenverhältnisses.

Das Verhältnis der Achsenabschnitte $a : b : c$ und die Millerschen Indices (hkl) einer Fläche lassen sich bei rechtwinkligen Achsensystemen bekanntlich

ausrechnen nach:

$$\cos \psi' : \cos \psi'' : \cos \psi''' = \frac{h}{a} : \frac{k}{b} : \frac{l}{c} = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c},$$

worin ψ' , ψ'' , ψ''' die Winkel zwischen der Flächennormalen und der a-, b- und c-Achse annehmen. Diese betragen nach den obigen Messwerten im Mittel mehrerer Messungen für die gross ausgebildeten Kopfflächen {221}, die in Abb.9 zu erkennen sind:

$$\begin{aligned}\psi' &= 65^{\circ}47' \\ \psi'' &= 44^{\circ}23' \\ \psi''' &= 52^{\circ}35'.\end{aligned}$$

Aus diesen Daten errechnet sich das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 2,070 : 1 : 0,568.$$

Da wie im folgenden ausgeführt- das röntgenographisch ermittelte Achsenverhältnis

$$a_0 : b_0 : c_0 = 2,08 : 1 : 0,584$$

beträgt, bestätigen sich beide Messmethoden und es zeigt sich, dass die Indizierung der Fläche (221) richtig ist.

b) Röntgenographische Vermessung.

Alle Aufnahmen wurden mit Eisenstrahlung durchgeführt ($\lambda_{\text{FeK}\alpha} = 1,936 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{FeK}\beta} = 1,757 \text{ \AA}$). Da das Mangan bei Verwendung von Eisenstrahlung selbst als Filter wirkt, kann in den meisten Fällen auf ein zusätzliches Filter verzichtet werden.

a) Drehkristallaufnahmen.

Drehung um [010]. Die doppelten Schichtlinienabstände $2e$ der ersten bis vierten Ordnung betragen:

$$2e_1 = 12,2 \text{ mm}; 2e_2 = 26,3 \text{ mm}; 2e_3 = 46,2 \text{ mm}; 2e_4 = 87,2 \text{ mm}.$$

Daraus errechnen sich folgende Werte für den Parameter b_0 :

$$\begin{aligned}b_{01} &= 9,30 \text{ \AA}; b_{02} = 9,27 \text{ \AA}; b_{03} = 9,25 \text{ \AA}; b_{04} = 9,26 \text{ \AA}. \\ b_0 &= 9,27 \pm 0,03 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Drehung um [001]. Zur Berechnung des c_0 -Parameters wurden neben den $K\alpha$ -Reflexen der 1. Schichtlinie $K\beta$ -Reflexe der 1. und 2. Schichtlinie herangezogen.

$K\alpha$ -Reflexe: $2e_1 = 22,0$ mm,

$K\beta$ -Reflexe: $2e_1 = 19,6$ mm; $2e_2 = 49,0$ mm.

Die hieraus ermittelten Werte für den c_0 -Parameter betragen

$$c_{01} = 5,40 \text{ \AA}; c_{01} = 5,42 \text{ \AA}; c_{02} = 5,39 \text{ \AA}.$$

$$\bar{c}_0 = 5,40 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

β) Messungen mit dem Schichtlinienzusatzgerät.

Nachdem durch die Drehkristallaufnahmen die Justage der $MnGeO_3$ -Kristalle kontrolliert war, wurden diese mit Hilfe des durch das angegebene Zusatzgerät für Einkristalluntersuchungen ausgebaute Zählrohrgoniometer vermessen. Aus den Messdaten wurde das reziproke Gitter konstruiert, von dem in Abbildung 10 ein Quadrant dargestellt ist.



Abb. 10 Reziprokes Gitter von $MnGeO_3$ (unvollst.)

Abbildung 11 zeigt einen Quadranten des reziproken Gitters, das aus den Messwerten konstruiert wurde, die durch Drehung um $[010]$ erhalten wurden.

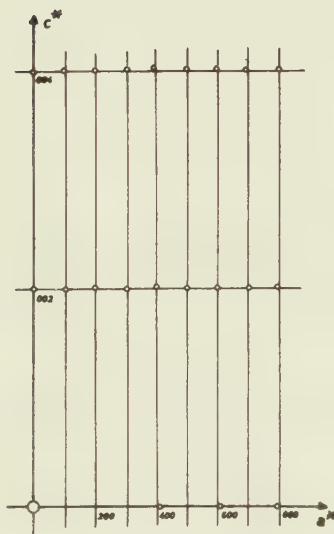


Abb. 11
Reziprokes Gitter
von MnGeO_3 (vollst.)

γ) Weissenbergaufnahmen.

Um die Auslöschungsgesetze vollständig überblicken zu können, wurden Weissenbergaufnahmen mit Drehung um $[010]$ angefertigt. Ihnen kann entnommen werden:

$[010]_0$: $a_0 = 19,25 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,45 \text{ \AA}$,

vorhanden sind die Reflexe: $(h00)$ mit $k=2n$,

$(h0l)$ " $l=2n$,

$[010]_0$: " " " " : (hko) " $h=2n$,

(okl) " $k=2n$,

(hkl) sind in allen Ordnungen vorhanden.

Ergebnis: Während aufgrund der unter (a) angegebenen, mit Hilfe der goniometrischen Messungen erhaltenen Messdaten nicht zwischen den Kristallklassen 2mm und $\frac{222}{mmm}$ unterschieden werden kann, treten die der weissenbergaufnahme entnommenen Auslöschungsgesetze in keiner der zur Klasse 2mm gehörenden Raumgruppe auf, sondern nur in der Raumgruppe $P\ bca$ ²⁵). Diese ist damit die einzige mögliche Raumgruppe.

3.) Eisen(II)-metagermanat.

a) Messungen mit Hilfe des Reflexionsgoniometers.

Die nach einer Mikrophotographie angefertigte Skizze des morphologisch vermessenen Kristalles wird in Abb.12 gegeben. Es handelt sich um ein relativ derbes Individuum, das bei dem in Kapitel V, 1 (S.21) beschriebenen Reihenversuch zur Ermittlung des Einflusses von NH_4Cl -Zusatz und Vorbehandlung des Germaniumdioxys auf die Transportreaktion und zwar bei Probe 4 der Tabelle 2 gezüchtet worden ist.

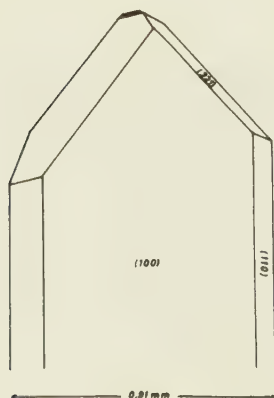


Abb. 12
Zeichnung des mit
dem Goniometer
vermessenen
 $FeGeO_3$ -Kristalles.

Die Genauigkeit der Messergebnisse ist hier, worauf schon hingewiesen wurde, merklich geringer als bei MnGeO_3 und zwar wegen der Rauheit der Flächen, die bewirkt, dass die Signale im Fernrohr des Reflexionsgoniometers teilweise unscharf erscheinen.

Tabelle Nr. 4

1. Zone (Krismenzone)		2. Zone	
Fläche	winkeldist. v. (100)	Fläche	Winkeld. v. (100)
(100)	---	(100)	---
(110)	$45^{\circ}56'$	(021)	$82^{\circ}03'$
(010)	$89^{\circ}30'$	(221)	$120^{\circ}17'$
(110)	$133^{\circ}42'$	(100)	$179^{\circ}50'$
(100)	$179^{\circ}39'$		
(110)	$225^{\circ}39'$	3. Zone	
(110)	$313^{\circ}12'$	(110)	---
		(221)	$35^{\circ}16'$
		(331)	$157^{\circ}48'$
		(110)	$179^{\circ}21'$

Winkel zwischen einzelnen Flächen:

Flächen	Winkel
(110)(331)	$21^{\circ}22'$
(100)(331)	$46^{\circ}10'$
(110)(021)	$50^{\circ}09'$
(010)(221)	$49^{\circ}21'$

Diese Messdaten ermöglichen die Konstruktion der in Abbildung 13 dargestellten stereographischen Projektion. Diese lässt die Symmetrie $\frac{2}{m}$ des FeGeO_3 -Kristalles erkennen.

Berechnung des morphologischen Achsenverhältnisses.

Das Verhältnis der Achsenabschnitte $a : b$ lässt sich

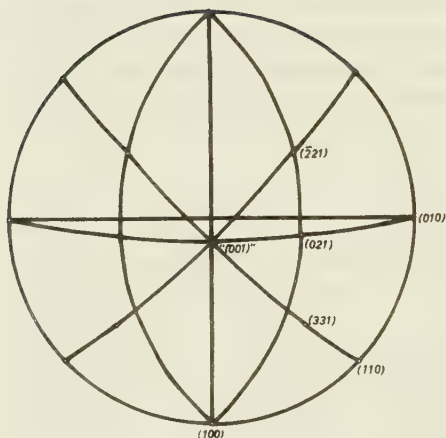


Abb. 13
Stereogr. Pro-
jektion des in
Abb. 12 darge-
stellten
 FeGeO_3 -Kristalles.

aus den Winkeln zwischen den Flächen (100) und (110) $= 46^\circ 11'$ (gefunden als Mittelwert mehrerer Messungen) und dem zugehörigen Komplementwinkel in der gleichen Weise wie bei rechtwinkligen Achsensystemen bestimmen zu:

$$a : b = 1,067 : 1.$$

Das Verhältnis der Abschnitte auf den Achsen b und c wird wegen der monoklinen Symmetrie des Eisenmetagermanates auf konstruktivem Wege ermittelt²⁴⁾. Dabei wird angenommen, dass in der stereographischen Projektion der Pol der c-Achse und der Schnittpunkt mehrerer Zonen mit der a-Achse zusammenfallen (markiert mit dem Symbol "(ool)" der nicht ausgebildeten Basisfläche). So ergibt sich für den monoklinen Winkel β ein Wert von 102° , der mit dem röntgenographisch ermittelten ($\beta = 102^\circ 20'$) übereinstimmt. Die stereographische Projektion wird um die b-Achse

gewälzt, bis der Pol der Fläche (001) auf dem Grundkreis liegt. Die Abschnitte b und c werden in Form der Strecken erhalten, die die in (021) angelegte Tangente auf den beiden Achsen abschneidet:

$$b : c = 1 : 1,092.$$

Unter Anwendung des röntgenographisch ermittelten Achsenverhältnisses

$$b_0 : c_0 = 1 : 0,569$$

bestätigen sich die Indices (021) für die der Bestimmung zugrunde gelegte Fläche.

b) Röntgenographische Vermessung.

Diese Aufnahmen wurden z.T. mit Eisen-, z.T. mit Kobaltstrahlung gemacht. ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,789 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CoK}\beta} = 1,620 \text{ \AA}$).

a) Drehkristallaufnahmen.

Drehung um [010]. Die doppelten Schichtlinienabstände betragen bei Verwendung von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung

$$2e_1 = 11,4 \text{ mm}; 2e_2 = 24,3 \text{ mm}; 2e_3 = 41,5 \text{ mm}.$$

Daraus findet man für den b_0 -Parameter:

$$b_{01} = 9,15 \text{ \AA}; b_{02} = 9,17 \text{ \AA}; b_{03} = 9,16 \text{ \AA}.$$

$$\bar{b}_0 = 9,16 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Drehung um [001]. Bei Verwendung von Kobaltstrahlung betragen die doppelten Schichtlinienabstände:

$$\text{K}\alpha\text{-Reflexe: } 2e_1 = 23,0 \text{ mm}; 2e_2 = 64,0 \text{ mm}.$$

$$\text{K}\beta\text{-Reflexe: } 2e_1 = 20,0 \text{ mm}; 2e_2 = 52,0 \text{ mm}.$$

Hieraus erhält man für den c_0 -Parameter die Werte

$$5,20 \text{ \AA}; 5,19 \text{ \AA}; 5,22 \text{ \AA}; 5,21 \text{ \AA}.$$

$$\bar{c}_0 = 5,21 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

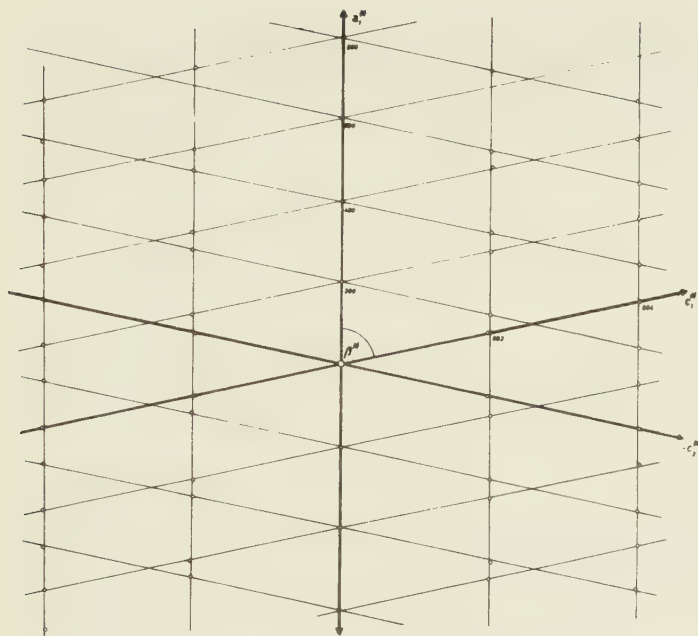


Abb. 14 Reziprokes Gitter von FeGeO_3 .

4.) Kobaltmetagermanat.

a) Messungen mit Hilfe des Reflexionsgoniometers.

Die bisher dargestellten CoGeO_3 -Kristalle eignen sich, worauf schon hingewiesen wurde, nur zur Vermessung der Prismenzone, da die Kopfflächen zahlreich und nur klein ausgebildet sind. Zwar ist auch die Prismenzone flächenreich, ermöglicht aber die Bestimmung

des Achsenverhältnisses $a : b$. Abbildung 15 ist eine nach der mikroskopischen Beobachtung angefertigte Skizze des vermessenen CoGeO_3 -Kristalles. Dessen Habitus ähnelt stark dem des FeGeO_3 -Kristalles.

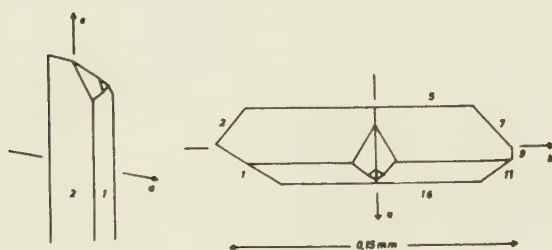


Abb. 15 Zeichnung des mit dem Goniometer vermessenen CoGeO_3 -Kristalles.

Es wurden folgende Winkel zwischen den Prismenflächen gemessen:

Tabelle Nr. 5

Fläche Nr. winkeldist. v. Nr. 1 Fläche Nr. Winkeld. v. Nr. 1

1	----	9	221°29'
2	86°52'	10	235°01'
3	115°48'	11	266°53'
4	133°00'	12	295°36'
5	136°27'	13	297°30'
6	148°40'	14	300°03'
7	179°37'	15	313°46'
8	214°44'	16	315°41'

Berechnung des morphologischen Achsenverhältnisses.

Legt man die Achsen so durch den Kristall, dass sie entsprechend der Abbildung 15 analog denen in FeGeO_3 verlaufen, d.h. dass die a-Achse senkrecht auf Fläche 16 und die b-Achse senkrecht auf der nur klein ausgebildeten Fläche 9 steht, so errechnet sich aus den Winkeln

$$\psi' = 48^\circ 48' \text{ (zwischen Fl. 11 und 16)}$$

$$\psi' = 45^\circ 24' \text{ (" " 9 " 11)}$$

das morphologische Achsenverhältnis

$$a : b = 1,06 : 1,$$

das mit dem röntgenographischen $a_0 : b_0 = 1,05 : 1$ sehr gut übereinstimmt. Für Fläche Nr. 11 werden dadurch die Indices (110) bestätigt.

b) Röntgenographische Vermessung.

a) Drehkristallaufnahmen.

Drehung um [010]. Die Untersuchung wurde mit $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die doppelten Schichtlinienabstände betragen:

$$2e_1 = 11,6 \text{ mm}; 2e_2 = 24,7 \text{ mm}; 2e_3 = 42,5 \text{ mm}.$$

Hieraus findet man für den b_0 -Parameter:

$$b_0 = 9,05 \text{ \AA}; 9,05 \text{ \AA}; 9,00 \text{ \AA}.$$

$$\bar{b}_0 = 9,03 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Drehung um [001]. Die doppelten Schichtlinienabstände betragen bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (die wegen starker Fluoreszenz des Kobalts schlecht geeignet ist):

$$2e_1 = 17,9 \text{ mm}; 2e_2 = 42,1 \text{ mm}.$$

Daraus errechnet sich für den c_0 -Parameter (mit

$$\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,542 \text{ \AA}):$$

$$c_0 = 5,18 \text{ \AA}; 5,20 \text{ \AA}.$$

$$\bar{c}_0 = 5,19 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

4) Messungen mit dem Schichtlinienzusatzgerät.
Drehung um [001]. Das aus diesen Messungen konstruierte reziproke Gitter entspricht dem des FeGeO_3 ; es bilden lediglich die Achsen [110] und $[\bar{1}\bar{1}0]$ einen schiefen Winkel von $93^\circ 12'$. Aus dem Glanzwinkel des Reflexes (400), der bei Verwendung von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung $\vartheta = 22^\circ 14'$ beträgt, errechnet sich für den a_0 -Parameter
 $a_0 = 9,46 \text{ \AA}$
und für b_0 entsprechend aus dem Reflexionswinkel von (020) $\vartheta = 11^\circ 28'$
 $b_0 = 8,99 \text{ \AA}$.

Drehung um [010]. Das reziproke Gitter entspricht dem des FeGeO_3 ; Die systematischen Auslöschungen sind die gleichen und die Ebene (100) ist auch bei CoGeO_3 Zwillings Ebene. Der a_0 -Parameter lässt sich aus den Glanzwinkeln der Reflexe (400), (600), (800) und (10 00), die (in der genannten Reihenfolge)

$22^\circ 09'$; $34^\circ 35'$; $49^\circ 06'$ und $70^\circ 45'$

betragen, zu

$a_0 = 9,48 \text{ \AA}$, $9,45 \text{ \AA}$, $9,46 \text{ \AA}$ und $9,47 \text{ \AA}$

bestimmen. Der Winkel β beträgt:

$\beta = 101^\circ 01' (\pm 10')$.

γ) Weissenbergaufnahmen.

Die Weissenbergaufnahme [001]₀ von CoGeO_3 entspricht bezüglich der Auslöschungen und hinsichtlich der Intensitäten der vorhandenen Reflexe der entsprechenden Aufnahme von FeGeO_3 .

Ergebnis: Die morphologische Ähnlichkeit und die Resultate der röntgenographischen Untersuchungen ergeben, dass beide Körper der gleichen Raumgruppe

angehören, nämlich $C \frac{2}{c}$, und erlauben die Annahme, dass sie die gleiche Struktur haben.

5.) Übersicht über die Ergebnisse der morphologischen und röntgenographischen Untersuchungen.

Es wurden folgende Eigenschaften der Metagermanate des Mangans, Eisens und Kobalts gefunden:

Tabelle Nr.6

	$MnGeO_3$	$FeGeO_3$	$CoGeO_3$
Raumgruppe	F bca	$C \frac{2}{c}$	$C \frac{2}{c}$
Zellparameter			
a_0	19,25 Å	9,56 Å	9,46 Å
b_0	9,27 Å	9,16 Å	9,03 Å
c_0	5,40 Å	5,21 Å	5,19 Å
β	90°	102°20'	101°01'

Der Vergleich der morphologischen Achsenverhältnisse, die durch Vermessung auf dem Reflexionsgoniometer gefunden wurden, mit den auf röntgenographischem Wege erhaltenen Zellparametern ergibt in allen Fällen eine gegenseitige Bestätigung der Messergebnisse und zeigt (mit Ausnahme des Verhältnisses $b : c$ für $FeGeO_3$) eine gute Übereinstimmung der Daten.

6.) Kristalloptische Untersuchungen.

Die Bestimmung der Brechungsindices stösst dadurch auf Schwierigkeiten, dass die zur Verfügung stehenden Immersionsflüssigkeiten für die Untersuchung des $FeGeO_3$ und des $CoGeO_3$ nicht hinreichend hochbrechend

sind und die Kristalle infolge der polysynthetischen Zwillingsbildung und auch wegen ihrer hierfür zu geringen Grösse nicht nach der Prismenmethode vermessen werden können. Bei Verwendung der bekannten, glasig erstarrenden Schmelzen mit extrem hohem Brechungsindex müsste damit gerechnet werden, dass infolge ihres Gehaltes an Jodiden und Sulfiden bei der notwendigerweise erhöhten Temperatur die Oberfläche der Kristalle angegriffen und dadurch die Messung verfälscht würde. Deshalb wurde auf die Bestimmung der Brechungsindizes von FeGeO_3 und CoGeO_3 verzichtet.

Die konoskopische Untersuchung ist ebenfalls wegen der Zwillingsbildung bei keinem der untersuchten Kristalle möglich gewesen.

Die Kristalle der drei Metagermanate MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 zeigen vollkommene Spaltbarkeit parallel zur c-Achse mit (010) und (110) als Spaltflächen.

a) Mangan(II)-metagermanat.

Bei Blick auf (100) löschen die Kristalle gerade aus. Die Fläche (110) von MnGeO_3 lässt unter dem Polarisationsmikroskop Zwillingsstreifung erkennen. Die Einzelindividuen sind bis maximal 1μ breit; sie löschen parallel zur c-Achse aus und können daher bei manchen Kristallen nur schwer erkannt werden. Der Zonencharakter ist positiv, d.h. n_γ schwingt parallel zur c-Achse.

Die Brechungsindize können mit Hilfe von Gemischen aus Methylenjodid und mit Sulfiden und Jodiden gesättigtem Methylenjodid ($n=1,87$)¹⁶⁾ bestimmt

werden. Es wurde gefunden:

$$n_x = 1,826$$

$$n_y = 1,833$$

$$n_z = 1,834 \quad n_{\gamma} \parallel c$$

Die Dispersion der Beckeschen Linie, die zur Kontrolle und Verfeinerung der Messung dienen könnte, wird wegen der tiefbraunen Farbe der Immersionsflüssigkeit nicht beobachtet. Der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit wurde mit Hilfe des Jelly-Refraktometers der Firma E.Leitz, Wetzlar, bestimmt.

b) Eisen(II)-metagermanat.

Eine Auslöschung ist bei den meisten Kristallen nur andeutungsweise zu erkennen. Bei Blick auf die Fläche (100) wird gerade, bei Blick auf (010) schiefe Auslöschung beobachtet; der Winkel beträgt etwa 38° .

Die Brechungsindices liegen höher als $n=1,87$.

Eine Zwillingsstreifung in der Art, wie sie bei $MnGeO_3$ vorliegt, wurde bei keinem der untersuchten Kristalle gefunden. Auf eine polysynthetische Zwillingsbildung weisen die Undeutlichkeit der Auslöschung, die bei Blick auf (010) beobachtet wird, und die Ergebnisse der röntgenographischen Einkristalluntersuchung hin. Offensichtlich sind die Zwillingsindividuen so schmal ausgebildet, dass sie unter dem Polarisationsmikroskop nicht zu erkennen sind.

c) Kobaltmetagermanat.

Auch die Brechungsindices des $CoGeO_3$ liegen höher

als $n=1,87$.

Bei Blick auf (100) wird gerade Auslöschung, bei Blick auf (010) eine etwas undeutliche, schiefe Auslöschung ($n_{\lambda c} \approx 39^\circ$) und eine gut erkennbare Zwillingslamellierung beobachtet.

VII. Röntgenographische Pulveraufnahmen der Metagermanate MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 .

Für die Pulveraufnahmen standen eine Zylinderkamera der Firma Siemens mit einem Durchmesser von 57,3 mm und je ein Zählrohrgoniometer der Firma Siemens (Verstärkung und Registrierung durch das "Grosse Strahlungsmessgerät" des gleichen Herstellers) und nach Prof. Dr. Berthold zur Verfügung.

Die bevorzugte Spaltbarkeit der in dieser Arbeit untersuchten Metagermanatkristalle parallel zur c-Achse führt bei der üblichen Präparation, die in einem Aufstreichen des mit Bindemittel angeteigten Kristallpulvers auf einen Glasträger besteht, zu einer starken Textur. Dadurch werden die mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers gemessenen Reflexintensitäten stark beeinflusst. Bei hoher Auflösung erkennt man ferner Überlagerungen von Reflexen und z.T. zerlappte Reflexprofile. Hierunter leidet die Genauigkeit der aus diesen Diagrammen ermittelten Glanzwinkel.

Wegen dieser Schwierigkeiten wurde vorläufig darauf verzichtet, die Pulveraufnahmen unter Verwendung der aus den Einkristallaufnahmen bekannten Zellparameter zu indizieren. Errechnet man nämlich aus diesen Werten die Lage einer grösseren Anzahl von Reflexen, so findet man z.B., dass bei $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung zwischen den Winkeln $\vartheta=28,0^\circ$ und $\vartheta=28,5^\circ$ folgende Reflexe des FeGeO_3 liegen: (331), (222), (420), (241) und (132). Hierbei sind diejenigen mit negativen Indices noch nicht berücksichtigt. Bei einer Fehlergrenze der Parameter von $\pm 0,05 \text{ \AA}$ und des monoklinen Winkels β von $\pm 10'$ beträgt die Fehlerbreite des daraus errechneten

Reflexionswinkels in diesem Bereich $\pm 0,13^\circ$.
wegen der genannten Breite der Reflexe und
wegen ihrer Überlappung erscheint es angebracht,
die Pulverdiagramme nicht zu indizieren, solange
nicht ein eingehender Vergleich der Reflexintensitäten der Einkristall- und der (texturfreien)
Pulveraufnahmen erfolgt ist.

Die Pulverdiagramme der Metagermanate FeGeO_3 und
 CoGeO_3 stimmen bis auf die -wegen der verschiedenen
Zellparameter zu erwartenden- Reflexverschiebungen
überein. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen dieser beiden
Körper ähneln dem Debyogramm des MnGeO_3 . Schliesslich
ähneln, wie man der Abbildung 16 entnehmen kann,
alle drei Aufnahmen denen des nach den Angaben von
C.R.Robbins und L.A.Levin ¹⁾ hergestellten MgGeO_3
sowie dem des Anstatit und Klinoenstatit (diese
beiden gewonnen nach den Vorschriften von L.Atlas ²²⁾)).

1.) Mangan(II)-metagermanat.

Das bisher erhaltene MgGeO_3 erzeugt bei der Unter-
suchung nach der Debye-Scherrer-Methode und bei der
Vermessung mit Hilfe des Zählrohrgoniometers
verhältnismässig breite, etwas unscharfe Reflexe.
Unterschiede zwischen den Röntgenaufnahmen
transportierter Kristalle und denen des Bodenkörpers
sind nicht zu erkennen. Da nur fünf Reflexe des
Zählrohrdiagrammes mit grösserer Genauigkeit ange-
geben werden können als die durch Auswertung des
Debye-Scherrer-Diagrammes erreichbare (bei
Verwendung von $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung ψ - $12,15^\circ$; $16,27^\circ$;
 $17,00^\circ$; $18,30^\circ$ und $18,70^\circ$), sind für das MnGeO_3
nur diese, nach der Filmmethode erhaltenen Werte
der Glanzwinkel und die entsprechenden d-Werte



rhombischer Enstatit



MgGeO_3 , rhombische Modifikation



MnGeO_3



Klinoenstatit



FeGeO_3



CoGeO_3

Abb.16 Kopien von Debye-Scherrer-Diagrammen

angegeben. In einer Aufnahme eines Präparates, das erhalten wurde, indem ein stöchiometrisches Gemisch aus $\text{SnO} + \text{GeO}_2$ in einer Quarzampulle 5 Tage lang auf 950°C erhitzt wurde, sind keine Linien des mit Olivinstruktur ²⁶⁾ kristallisierenden Mn_2GeO_4 zu erkennen.

Tabelle Nr. 7

θ°)	d	I	θ°)	d	I
[°]	[Å]	geschätzt	[°]	[Å]	geschätzt
12,1	4,62	schw.	36,0	1,647	schw.
16,3	3,45	m.	37,1	1,605	m.
17,0	3,31	st.	38,2	1,565	m.-st.
18,3	3,08	m.	38,9	1,542	m.
18,7	3,02	st.	39,3	1,528	ssschw.
20,0	2,83	m.	40,5	1,491	schw.
21,5	2,63	st.	41,3	1,467	m.
22,0	2,58	m.	42,0	1,447	ssschw.
22,5	2,530	schw.	42,8	1,425	"
23,6	2,418	sschw.	43,4	1,409	"
24,2	2,361	"	43,8	1,399	"
50,0	2,290	ssschw.	44,6	1,379	m.-st.
25,8	2,224	schw.	45,1	1,367	"
26,6	2,162	ssschw.	46,5	1,335	m.
27,4	2,103	sschw.	47,4	1,315	"
27,8	2,076	m.	48,5	1,292	"
30,0	1,936	ssschw.	49,5	1,273	sschw.
31,0	1,879	schw.	51,1	1,224	"
31,3	1,863	sschw.	52,5	1,220	"
32,8	1,787	m.	54,3	1,192	ssschw.
33,1	1,773	"	56,9	1,156	"
34,0	1,731	schw.	58,0	1,141	sschw.
35,0	1,688	m.	59,1	1,128	"
35,4	1,671	"			

x) bei Verwendung von $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung

2.) Eisen(II)-metagermanat.

Eisen(II)-metagermanat, das als Bodenkörper ohne nennenswerte Beteiligung der Gasphase durch Reaktion im festen Zustande gebildet wurde, erzeugt schärfere Röntgenreflexe als die durch Transportreaktion erhaltenen FeGeO_3 -Kristalle. Deren Gitter ist, wohl infolge des Einflusses der Gasphase und durch Störungen bei dem komplizierten Wachstumsprozess, nicht zuletzt aber auch wegen der erheblich niedrigeren Bildungstemperatur erheblich gestört.

Bemerkenswerterweise sind die Reflexionswinkel der durch Transportreaktion gewonnenen Kristalle bis zu einem zehntel Grad grösser als die des Bodenkörpers. Diese Differenz ist wesentlich grösser als der apparative Messfehler, der in diesem Bereich $\pm 0,03^\circ$ beträgt.

In der zunächst folgenden Tabelle Nr. 8 werden die mit dem Siemens-Zählrohrgoniometer gemessenen Reflexionswinkel angegeben, deren Lage sich mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0,05^\circ$ bestimmen lässt. Die Messwerte, die Bodenkörper bzw. transportiertes Material liefern, werden in dieser Tabelle einander gegenübergestellt. Die von dem stets anwesenden Fe_2GeO_4 herrührenden Reflexe sind in keiner der beiden folgenden Tabellen angegeben.

In Tabelle Nr. 9 werden die Reflexionswinkel mitgeteilt, die einer Debye-Scherrer-Aufnahme des Bodenkörpers entnommen wurden.

Tabelle Nr. 8

Lagen der Reflexe im Diagramm des Zählrohr-
goniometers

Bodenkörper			transport.Kristalle		
$\theta^x)$	d	I	$\theta^x)$	d	I
[°]	[Å]	(linear)	[°]	[Å]	(linear)
15,25	3,4005	35	15,31	3,3875	8
15,68	3,3095	47	15,71	3,3034	32
17,25	3,0167	100	17,35	2,9994	100
18,30	2,8486	41	18,39	2,8352	24
20,04	2,6102	78	20,13	2,5990	32
20,18	2,5928	92	20,25	2,5842	66
21,90	2,3981	16			
23,21	2,2696	11			
24,43	2,1627	45			
25,43	2,0830	16			
25,70	2,0627	16			

Tabelle Nr. 9

Lagen der Reflexe im Debyogramm. (Bodenkörper)

$\theta^x)$	d	I	$\theta^x)$	d	I
[°]	[Å]	(gesch.)	[°]	[Å]	(gesch.)
15,5	3,35	m.	23,3	2,26	schw.
15,9	3,27	"	24,5	2,16	m.
17,8	2,93	st.	25,8	2,055	schw.
18,5	2,82	m.	27,1	1,964	sschw.
20,3	2,58	sat.	28,5	1,875	schw.
22,0	2,39	schw.	28,9	1,851	"

^{x)} bei Verwendung von CoK α -Strahlung

Tabelle Nr. 9 (Fortsetzung)

$\lambda^x)$	d	I	$\lambda^x)$	d	I
[°]	[Å]	(gesch.)	[°]	[Å]	(gesch.)
30,1	1,784	ssschw.	41,4	1,353	ssschw.
31,9	1,693	sschw.	42,5	1,324	"
32,3	1,674	"	43,1	1,309	schw.
34,1	1,595	"	45,5	1,254	ssschw.
34,4	1,583	m.	46,0	1,243	"
35,8	1,529	ssschw.	47,3	1,212	"
36,1	1,518	schw.	48,8	1,189	"
37,5	1,469	m.	49,1	1,183	schw.
37,8	1,459	sschw.	50,5	1,159	ssschw.
38,5	1,437	ssschw.	51,5	1,143	"
38,6	1,434	schw.	52,1	1,134	"
39,4	1,409	"	53,5	1,113	schw.
40,5	1,377	ssschw.			

^{x)} bei Verwendung von CoK α -Strahlung

3.) Kobaltmetagermanat.

Das CoGeO₃ liefert bei der Vermessung mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers nur im Bereich niedriger Beugungswinkel ($2\theta < 45^\circ$) scharfe Reflexe. Bei grösseren Beugungswinkeln werden die Linien ebenso wie bei FeGeO₃ so breit, dass sie nicht genauer angegeben werden können als mit einem Fehler von $\pm 0,1^\circ$. Tabelle Nr. 10 enthält die wenigen genauer bestimmbar Reflexlagen der Zählrohrdiagramme, Tabelle Nr. 11 die dem Debye-Scherrer-Diagramm entnommenen Werte. Da die Menge der durch Transport-

reaktion gewonnenen Kristalle für eine Messung mit Hilfe des Zählrohrgoniometers nicht ausreicht, kann bei Kobaltmetagermanat ein Vergleich der Reflexlagen von Bodenkörper und transportiertem Material nicht in der gleichen Weise, wie dieses bei FeGeO_3 geschah, erfolgen. Bis auf die etwas geringere Schärfe der Debyogramme transportierter Kristalle besteht kein erkennbarer Unterschied zwischen diesen Aufnahmen und denen, die der Bodenkörper lieferte.

Tabelle Nr. 10

Lagen der Reflexe im Diagramm des Zählrohrgoniometers.

$\theta^x)$ [°]	d [Å]	I (linear)
15,45	3,3576	32
15,93	3,2589	41
17,50	2,9745	100
17,83	2,9212	73
18,63	2,7999	39
20,25	2,5842	84
20,50	2,5541	85
20,70	2,5304	56

Tabelle Nr. 11

Lagen der Reflexe im Debyogramm.

$\theta^x)$ [°]	d [Å]	I (gesch.)	$\theta^x)$ [°]	d [Å]	I (gesch.)
15,6	3,33	m.	18,7	2,79	m.
16,1	3,23	"	20,4	2,57	st.
18,0	2,89	"	23,5	2,24	schw.

^{x)} bei Verwendung von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung

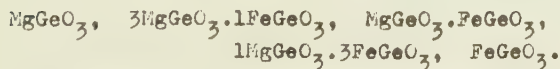
Tabelle Nr. 11 (Fortsetzung)

θ^x [°]	d [Å]	I (gesch.)	θ^x [°]	d [Å]	I (gesch.)
24,9	2,12	m.	39,0	1,421	m.
26,3	2,019	schw.	40,0	1,392	"
27,6	1,924	sschw.	41,1	1,361	sschw.
28,6	1,869	"	42,0	1,337	schw.
29,0	1,845	schw.	43,9	1,290	m.
29,5	1,816	"	44,6	1,274	"
30,5	1,762	"	45,6	1,252	schw.
32,1	1,683	sschw.	46,4	1,235	"
32,9	1,647	schw.	47,0	1,223	sschw.
34,5	1,579	m.	49,5	1,176	"
35,0	1,559	"	50,1	1,166	m.
36,0	1,522	schw.	54,5	1,099	"
36,8	1,493	st.	55,3	1,088	"
38,0	1,453	"	59,6	1,037	"
38,5	1,437	sschw.			

4.) Mischkristalle $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$ und $\text{Fe}(\text{Ge,Si})\text{O}_3$.

a) $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$.

Zur Prüfung, ob MgGeO_3 und FeGeO_3 ebenso wie die entsprechenden Pyroxene Mischkristalle zu bilden vermögen, wurden Gemische folgender stöchiometrischer Zusammensetzung eingewogen:



Diese Gemenge wurden in Form von Pastillen in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen und 2 Tage

lang auf 1000°C erhitzt, anschliessend gepulvert, wieder zu Pastillen gepresst und nochmals zwei Tage lang auf 1000°C erhitzt. Hiernach wirkten die Presslinge unter dem Mikroskop einheitlich. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass sie neben Metagermanat Orthogermanat enthalten. Wie Tabelle Nr.12 zeigt, erfahren die Reflexe mit steigendem Eisengehalt eine sehr geringe Verschiebung nach kleineren Glanzwinkeln hin. Das entspricht einer geringen Vergrösserung der Elementarzelle, wie gemäss den Unterschieden der Jonenradien von Magnesium und Eisen zu erwarten ist: $\text{Mg}^{2+}=0,78 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{2+}=0,82 \text{ \AA}$ (nach Goldschmidt).

Tabelle Nr.12

Lagen einiger Reflexe in $[\theta]$ der Mischkristalle $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$:

MgGeO_3	$\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{GeO}_3)_4$	$\text{MgFe}(\text{GeO}_3)_2$	$\text{MgFe}_3(\text{GeO}_3)_4$	FeGeO_3
16,08	16,09	16,00	16,00	15,75
20,38	20,36	20,32	20,27	20,22
26,34	26,26	26,06	26,00	25,76
29,25	29,11	29,05	29,06	28,94

(gemessen mit Berthold-Zählrohrgoniometer, Probengeschwindigkeit $1/3^{\circ}$ pro Minute)

Hieraus kann geschlossen werden, dass eine -wohl lückenlose- Mischkristallreihe zwischen FeGeO_3 und MgGeO_3 besteht.

b) $\text{Fe}(\text{Ge,Si})\text{O}_3$.

Nach den in der Literaturübersicht zitierten Arbeiten Bowens ²⁾³⁾ ist die Existenz des Ferrosillites

möglich aber nicht sicher. Seine thermodynamische Stabilität ist gewiss gering⁴⁾. Auch FeGeO_3 scheint energetisch nicht sehr begünstigt zu sein, worauf aus der geringen Bildungsgeschwindigkeit (vgl. Kapitel III, 3, Seite 13) und der Zersetzung bei etwa 1100°C (vgl. Kapitel III, 4) geschlossen werden kann.

Deshalb erschien die Untersuchung interessant, ob FeSiO_3 und FeGeO_3 Mischkristalle zu bilden vermögen. Dazu wurden stöchiometrische Gemenge eingewogen, die folgenden Zusammensetzungen entsprachen:

FeGeO_3 , 2 FeGeO_3 . 1 FeSiO_3 , FeGeO_3 . FeSiO_3 ,
1 FeGeO_3 . 2 FeSiO_3 , 1 FeGeO_3 . 3 FeSiO_3 , FeSiO_3 .

Nach viertägiger Reaktionszeit bei 950°C wurden die Produkte geröntgt (Zählrohrgoniometer nach Berthold). Wie Abbildung 17, in der Ausschnitte aus den Diagrammen von Proben der Zusammensetzung FeGeO_3 (1), FeGeO_3 . FeSiO_3 (2) und FeGeO_3 .3 FeSiO_3 dargestellt sind, erkennen lässt, nimmt die Intensität der Reflexe der Metaphase (o) mit steigendem SiO_2 -Gehalt ab, während die Reflexintensitäten der Orthophase (x) zunehmen.

Daraus kann geschlossen werden, dass FeGeO_3 und FeSiO_3 unter den herrschenden Versuchsbedingungen nicht oder nur in sehr geringem Umfange Mischkristalle bilden. Eine merkliche Stabilisierung des Ferrosilites durch teilweisen Ersatz des Silicium durch Germanium erfolgt offensichtlich nicht.

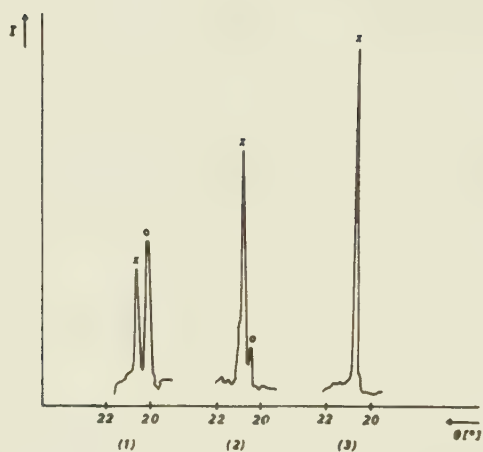


Abb. 17 Intensitäten der Reflexe von Metaphase (o) und Orthophase (x) verschiedener Proben der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{Ge}, \text{Si})\text{O}_3$:

- (1) FeGeO_3
- (2) $\text{FeGeO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$
- (3) $\text{FeGeO}_3 \cdot 3\text{FeSiO}_3$.

VIII. Betrachtungen zur Morphotropie.

Die in Kapitel VI mitgeteilten Messergebnisse, die aus röntgenographischen Einkristalluntersuchungen gewonnen wurden, lassen erkennen, dass das Mangan(II)-metagermanat und der rhombische Enstatit der gleichen Raumgruppe angehören, nämlich $P6_3ca$. Das Eisen(II)-metagermanat und das Kobaltmetagermanat dagegen haben die gleiche Gittersymmetrie wie der monokline Enstatit, und zwar $C2/c$. Die Gleichheit der Raumgruppen, die morphologische Ähnlichkeit (z.B. zwischen dem in Abb.12 dargestellten $FeGeO_3$ -Kristall und dem von B.S.Warren und W.I.Modell untersuchten in ihrer Veröffentlichung¹⁸⁾ abgebildeten Hypersthen), die Analogie in Spaltbarkeit und optischen Eigenschaften legen die Vermutung nahe, dass die Strukturen der Metagermanate $MnGeO_3$, $FeGeO_3$ und $CoGeO_3$ mit denen der beiden genannten $HgSiO_3$ -Modifikationen isotyp sind.

Deshalb ist es interessant, die Eigenschaften der natürlich vorkommenden Pyroxene $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$ mit denen der neu hergestellten Metagermanate zu vergleichen.

Kleine Kristalle des Eisen(II)-metagermanates erscheinen bräunlich-gelb und entsprechen damit in der Farbe der des Ferrosilites, die nach Bowen³⁾ bernsteinfarben ist. Die Verzwillingung nach (100) ist beiden Verbindungen gemeinsam. Die optischen Auslöschungen sind ähnlich: $c\wedge\gamma_{FeSiO_3} = 34,5^\circ$ ³⁾, $c\wedge\gamma_{FeGeO_3} = 38^\circ$.

Die Brechungsindizes der Germanate $FeGeO_3$ und

CoGeO_3 liegen so hoch, dass sie, wie in Kapitel III angegeben wird, nach der Immersionsmethode nicht gemessen werden können. Nur die Brechungsindices von MnGeO_3 konnten bestimmt werden zu: $n_T=1,834$ und $n_G=1,826$. Sie liegen damit erheblich höher als die der Pyroxene: $n_T\text{FeSiO}_3=1,794$, $n_G\text{FeSiO}_3=1,763$ ³⁾, was durch die Untersuchungen von L.H.Ahrens ¹⁹⁾, der eine Beziehung zwischen Ionisierungspotential der Kationen und Brechungsindices isotyper Kristalle fand, erklärt wird. Es fällt auf, dass die beiden kleinsten Indices n_G und n_T von FeSiO_3 und MnGeO_3 nahezu gleich sind. Auch die höhere Dichte der Germanate (ρ 4,04), verglichen mit derjenigen der Silicate (ρ 3,5), entspricht den Erwartungen.

Die unterschiedliche Symmetrie der drei untersuchten Metagermanate kann gegenwärtig noch nicht gedeutet werden, denn das Verständnis der Stabilitätsbeziehungen zwischen verschiedenen polymorphen Formen einer Verbindung mit ähnlichem Gitter bedarf eingehender Kenntnis der Strukturen, besonders der Koordinationsbedingungen der Kationen, wie W.L. Brown, N.Morimoto und J.V.Smith ²⁰⁾ am Beispiel der MgSiO_3 -Modifikationen zeigen konnten.

Die Änderung der Zellparameter bei dem Ersatz von Mn, Fe und Co sowie bei Austausch von Si gegen Ge, was dem Übergang von Enstatit bzw. Klinoenstatit zu den untersuchten Metagermanaten entspricht, steht mit den Ergebnissen der Untersuchungen von G.M.Brown ²¹⁾ in Einklang: Eintritt von Ge wirkt sich vor allem auf den c-Parameter, der Ersatz von Mg durch andere Kationen vor allem auf a, b und β aus:

Tabelle Nr. 13

	Enstatit ^{x)}	MnGeO ₃	Klinoenstatit ^{x)}	FeGeO ₃	CoGeO ₃
a ₀	18,20Å	19,25Å	9,12Å	9,56Å	9,46Å
b ₀	8,89Å	9,27Å	8,86Å	9,16Å	9,03Å
c ₀	5,20Å	5,40Å	5,24Å	5,21Å	5,19Å
β	90°	90°	92°45'	102° 20'	101° 01'

^{x)} nach L. Atlas 22)

Die Nichtexistenz von FeSiO₃ wird von Kuno²³⁾ durch die Schiefe des Winkels zwischen [110] und $\bar{1}\bar{1}0$ erklärt. Da bei FeGeO₃ diese beiden Achsen rechtwinklig aufeinander stehen, bei CoGeO₃ aber bereits einen schiefen Winkel bilden (vgl. S. 46), kann man, wenn man sich die Ansicht Kunos zu eigen macht, annehmen, dass die Nichtexistenz des NiGeO₃ darauf beruht, dass dessen Gitter durch einen noch spitzeren Winkel zwischen diesen beiden Achsen instabil wird.

Zusammenfassung.

- 1.) Es wurden als neue Verbindungen die Metagermanate MnGeO_3 , FeGeO_3 und CoGeO_3 durch Reaktion der entsprechenden Metalloxyde mit Germaniumdioxid im festen Zustande hergestellt. Es zeigte sich, dass bei der Bildung von FeGeO_3 und CoGeO_3 zuerst das Orthogermanat entsteht, das auch bei sehr langen Reaktionszeiten nicht quantitativ zu den Metagermanaten umgesetzt werden kann.
- 2.) NiGeO_3 liess sich nicht in der gleichen Weise wie die unter 1.) genannten Metagermanate darstellen.
- 3.) Durch chemische Transportreaktionen gelang in evakuierten Quarzampullen in Gegenwart von HCl die Züchtung mehrere Millimeter grosser, z.T. sehr gut ausgebildeter Germanatkristalle. Die Komponenten wandern dabei im Temperaturgefälle in Form ihrer Chlorverbindungen und werden an den kälteren Stellen des Reaktionsgefässes unter Bildung der nadeligen Metagermanatkristalle und der in Form von Oktaedern kristallisierenden Orthogermanate abgeschieden.
- 4.) Die morphologische Vermessung der Kristalle mit Hilfe des Reflexionsgoniometers ermöglichte die Bestimmung der Kristallklassen von MnGeO_3 (2mm oder $\frac{222}{mmm}$) und FeGeO_3 ($\frac{2}{m}$) und erlaubt die Annahme, dass CoGeO_3 der gleichen Kristallklasse angehört wie FeGeO_3 . Aus den Messdaten wurden die morphologischen Achsenverhältnisse ermittelt.
- 5.) Röntgenographische Einkristalluntersuchungen nach der Drehkristall- und Weissenbergmethode und mit Hilfe eines durch ein Zusatzgerät ausgebauten Zählrohrgoniometers lieferten die Parameter der Elementarzellen und ermöglichten die Bestimmung der Raumgruppen: MnGeO_3 gehört der Raumgruppe $P\ bca$ an, FeGeO_3 und CoGeO_3 der Raumgruppe $C\ 2/c$.

Die reziproken Gitter des FeGeO_3 und CoGeO_3 , die aus den Messdaten konstruiert wurden, liessen erkennen, dass (100) Zwillings Ebene ist.

Der Vergleich des morphologisch gefundenen Achsenverhältnisses mit den röntgenographisch ermittelten Zellparametern zeigte, dass die Abweichungen innerhalb der Messgenauigkeit liegen.

6.) Die kristalloptische Untersuchung liess polysynthetische Zwillingsbildung bei MnGeO_3 und CoGeO_3 erkennen. Die Brechungsindices der untersuchten Metagermanate liegen sehr hoch. Mit Hilfe der Immersionsmethode konnten sie nur für MnGeO_3 bestimmt werden. Die Brechungsindices von FeGeO_3 und CoGeO_3 liegen höher als die der zur Verfügung stehenden Immersionsflüssigkeiten. Die optischen Auslöschungen sind so, wie sie aufgrund der Symmetrieverhältnisse zu erwarten sind.

7.) Die Lagen der Reflexe in den Pulverdiagrammen und ihre Intensitäten werden für alle drei untersuchten Metagermanate angegeben. Die Indizierung unterblieb vorläufig, da sie wegen der Reflexdichte und der Fehlergrenze der zur Verfügung stehenden Gitterparameter nicht sicher genug erschien.

8.) Präparative Untersuchungen lassen darauf schliessen, dass eine lückenlose Mischkristallreihe $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$ besteht, dass andererseits aber in FeGeO_3 das Germanium nicht in nennenswertem Masse durch Silicium ersetzt werden kann.

9.) Der Vergleich der morphologischen Eigenschaften und der röntgenographischen Daten macht es wahrscheinlich, dass die untersuchten Metagermanate mit den Pyroxenen isotyp sind: MnGeO_3 dürfte die gleiche Struktur haben wie der rhombische Enstatit, FeGeO_3 und CoGeO_3 die gleiche Struktur wie Klinoenstatit.

Literaturangaben.

- 1.) C.R.Robbins und E.M.Levin, Am.Jour.Sci.257,63 (1959)
- 2.) N.L.Bowen und J.F.Schairer, Am.Jour.Sci.V,29,151 (1935)
- 3.) N.L.Bowen, Am.Jour.Sci.V, 30,481 (1935)
- 4.) Th.G.Sahama und D.R.Torgeson, Jour.Geology 57,855 (1949)
- 5.) V.M.Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente 7 und 8, Oslo (1926 und 1927)
- 6.) F.Royen und W.Forweg, Naturwissenschaften 49,85 (1962)
- 7.) Gg.Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart (1954)
- 8.) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E.Merck A.G., Darmstadt
- 9.) A.Durif-Varambon, E.F.Bertaut und R.Panthenet, Ann.Chim. (13) 1,525 (1956)
- 10.) W.Jander und J.Wuhrer, Z.anorg.allgem.Chem.226,231(1936)
- 11.) P.Royen und G.Wilhelmi, noch unveröffentlicht.
- 12.) J.W.Robinson, Anal.chim.acta 20, 256 (1959)
- 13.) H.Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1962)
- 14.) W.Kangro u.Mitarbb., Z.anorg.allgem.Chem.295,117 (1958)
- 15.) A. und A.weiss, Z.anorg.allgem.Chem. 276, 95 (1954)
- 16.) E.Kordes, Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen, Verlag Chemie, Weinheim (1960)
- 17.) W.Schneider, Z.Kristallogr. 69, 41 (1928)
- 18.) B.E.Warren und D.I.Modell, Z.kristallogr.75, 1 (1930)
- 19.) L.H.Ahrens, Mineralog.Mag. 31, 929 (1958)
- 20.) W.L.Brown, N.Morimoto und J.V.Smith, Jour.Geology 69, 609 (1961)
- 21.) G.M.Brown, Amer.Mineralog. 45, 15 (1960)
- 22.) L.Atlas, Jour.Geology 60, 125 (1952)
- 23.) H.Kuno, Amer.Mineralog. 40, 70 (1955)
- 24.) F.Raaz und H.Tertsch, Geometrische Kristallographie und Kristalloptik, Springer, Wien (1939)
- 25.) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Gebr.Bornträger, Berlin (1935)
- 26.) A.Durif-Varambon, Bull.Soc.franc.Minéralog. Cristallogr. 82, 285 (1959)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn
Professor Dr. P. Royen, danke ich herzlich
für die Anregungen, die mir die Durchführung
dieser Arbeit ermöglichten, und für die mir
zuteil gewordene Förderung.

Herrn Professor Dr. H. O'Daniel,
Direktor des Mineralogischen Institutes
der Universität Frankfurt, danke ich ergeben
für die Hilfe, die ich in seinem Institut fand.

Den Herren Dr. Th. Hahn und Dr. H.J. Kuzel,
ebenfalls im Mineralogischen Institut der
Universität Frankfurt, schulde ich grossen
Dank für klärende Gespräche und vielfältige
Hilfe bei den röntgenographischen Unter-
suchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
dem Fonds der Chemischen Industrie (Verband
der Chemischen Industrie e.V.) danke ich für
die Bereitstellung von Forschungsmitteln,
den Unterharzer Bergwerks- und Hüttenwerken,
Goslar, für die Lieferung von Germaniumdioxyd.

Lebenslauf.

Am 31. Juli 1929 wurde ich, Walter Forweg, als Sohn des Drogisten Rudolf Forweg und seiner Ehefrau Camilla, geborene Stoffel, in Batavia auf Java geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Frankfurt am Main trat ich Ostern 1940 in das Kaiser-Friedrichs-Gymnasium in Frankfurt ein und legte dort nach einer durch den Krieg verursachten Unterbrechung, die aber durch Überspringen eines Unterrichtsjahres kompensiert wurde, im Juni 1948 die Reifeprüfung ab.

Da mir wegen finanzieller Schwierigkeiten ein Studium zunächst nicht möglich war, erlernte ich in zweieinhalbjähriger Ausbildungszeit den Drogistenberuf. Anschliessend arbeitete ich ein Jahr lang im kunststofftechnischen Laboratorium der Cassella-Farbwerke, Mainkur.

Im Sommer-Semester 1952 begann ich an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt mit dem Studium der Chemie. Im Dezember 1955 bestand ich das Diplomchemiker-Vorexamen und, nachdem ich von Sommer-Semester 1957 bis Sommer-Semester 1958 das Chemie-Studium unterbrechen musste, im Juli 1959 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Im März 1960 wurde ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt angestellt. Seit Dezember 1960 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im gleichen Institut tätig.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Juli 1960 und beendete sie im August 1962.

